

⑤

Int. Cl. 2:

**A 61 K 7/00**

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

A 61 K 7/48

A 61 K 7/06

A 61 K 7/11

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 21 960 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 21 960

⑫

Aktenzeichen:

P 25 21 960.7

⑬

Anmeldetag:

16. 5. 75

⑭

Offenlegungstag:

8. 4. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

16. 5. 74 Luxemburg 70096

14. 2. 75 Luxemburg 71849

⑤④

Bezeichnung:

Neue kosmetische Mittel auf der Basis von quaternisierten Polymeren

⑦①

Anmelder:

L'Oreal, Paris

⑦④

Vertreter:

Reitstötter, J., Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr.phil. Dr.techn.;  
Bunte, W., Dr.-Ing.; Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦②

Erfinder:

Jacquet, Bernard, Antony; Lang, Gerard, Deuil-la-Barre (Frankreich)

DT 25 21 960 A1

PATENTANWÄLTE  
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER  
DR.-ING. WOLFRAM BÜNTJE  
DR. WERNER KINZEBACH

D-8000 MÜNCHEN 40, BAUERSTRASSE 22 · FERNRUF (089) 37 65 83 · TELEX 5215208 ISAR D  
POSTANSCHRIFT: D-8000 MÜNCHEN 43, POSTFACH 780

2521960

München, den 16. MAI 1975  
M/16099

L ' O R E A L  
14, rue Royale, F-75008 Paris, Frankreich

---

Neue kosmetische Mittel auf der Basis von  
quaternisierten Polymeren

---

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren mit quaternisierten Ammoniumgruppen in der Kosmetik, diese Polymeren enthaltende kosmetische Mittel und ein Verfahren zur Behandlung von Haaren oder der Haut mit diesen Mitteln.

Bei den Polymeren handelt es sich genauer gesagt um kationische Polymere, deren quaternisierte Stickstoffatome Teil der Makrokette bilden.

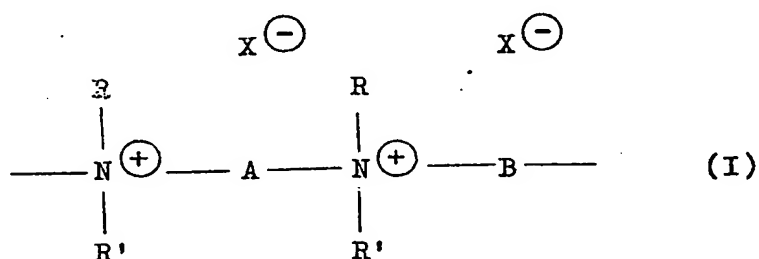
Bestimmte Polymere dieses Typs sind bekannt und deren Verwendung als pestizide Mittel, als flockenbildende Mittel, als tensio-aktive Mittel oder als Ionenaustauscher wurde bereits vorgeschlagen.

- 1 -

609815/1359

Erfindungsgemäß wurde überraschend festgestellt, daß derartige Polymeren interessante kosmetische Eigenschaften aufweisen, wenn sie in Mittel eingebracht werden, die auf die Haare oder auf die Haut aufgebracht werden, wie nachfolgend ausgeführt wird.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von quaternisierten Polymeren, die auf der Grundlage der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I



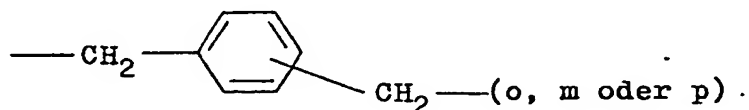
gebildet sind, worin:

$\text{X}^{\ominus}$  für ein Anion steht, das sich von einer Mineralsäure oder einer organischen Säure ableitet;

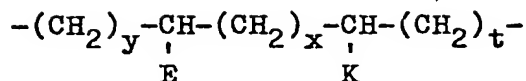
R eine niedrige Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  darstellt;

R' einen aliphatischen Rest, einen alicyclischen Rest oder einen arylaliphatischen Rest bedeutet, wobei R' maximal 20 Kohlenstoffatome aufweist; oder worin zwei Reste R und R', die an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind, mit diesem einen Ring bilden, der außer dem Stickstoff ein zweites Heteroatom enthalten kann;

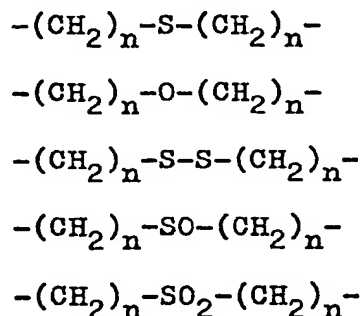
A für eine divalente Gruppe der Formel



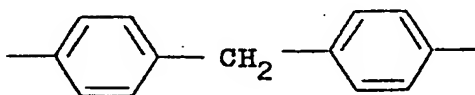
oder



steht, worin x, y und t ganze Zahlen bedeuten, die zwischen 0 und 11 variieren können und dergestalt sind, daß die Summe (x + y + t) größer oder gleich Null und kleiner als 18 ist, und worin E und K ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest mit weniger als 18 Kohlenstoffatomen bedeuten; oder worin A für eine divalente Gruppe der Formeln:



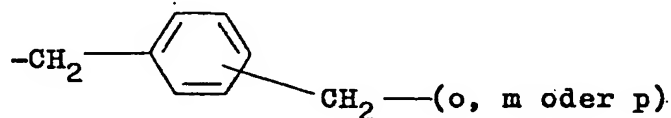
oder



steht,

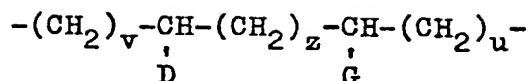
worin n eine ganze Zahl von 2 oder 3 darstellt;

B eine divalente Gruppe der Formeln

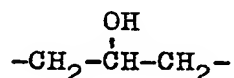




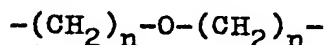
oder



darstellt, worin D und G ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest mit weniger als 18 Kohlenstoffatomen darstellen und v, z und u ganze Zahlen sind, die von 0 bis 11 variieren können, zwei von ihnen gleichzeitig gleich Null sein können und zwar so, daß die Summe (v + z + u) größer oder gleich 1 und kleiner als 18 ist und so, daß die Summe (v + z + u) größer als 1 ist, wenn die Summe (x + y + t) gleich Null ist; oder worin B eine divalente Gruppe der Formel:



oder

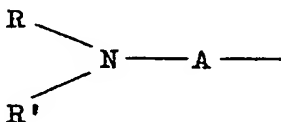


bedeutet, worin n die obigen Bedeutungen besitzt; als kosmetische Mittel und insbesondere zur Herstellung kosmetischer Mittel.

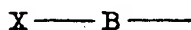
Wie oben angegeben, sind bestimmte Polymere der Formel I bekannt, wogegen andere neu sind.

Nachfolgend werden der Einfachheit halber die Polymeren, deren wiederkehrende Kettenglieder der Formel I entsprechen, mit der Bezeichnung "Polymere der Formel I" benannt.

Die Endgruppen der Polymeren der Formel I variieren mit den Anteilen an Ausgangsreaktionspartnern. Sie können entweder vom Typ



oder vom Typ

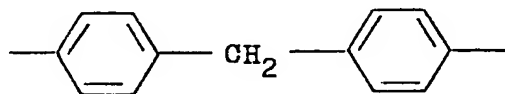


sein.

In der allgemeinen Formel I steht  $\text{X}^{\ominus}$  insbesondere für ein Halogenanion (Brom, Jod oder Chlor) oder ein Anion, das sich von anderen Mineralsäuren ableitet, wie der Phosphorsäure oder der Schwefelsäure und dergleichen, oder für ein Anion, das sich von einer organischen Sulfonsäure oder Carbonsäure ableitet, insbesondere von einer Alkansäure mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen (beispielsweise Essigsäure), einer Phenylalkansäure (beispielsweise Phenylessigsäure), von der Benzoesäure, der Milchsäure, der Zitronensäure oder der para-Toluolsulfonsäure; der Substituent R bedeutet vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; wenn R' einen aliphatischen Rest darstellt, handelt es sich insbesondere um einen Alkylrest oder um einen Cycloalkylrest mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise nicht mehr als 16 Kohlenstoffatome aufweist; wenn R' einen alicyclischen Rest darstellt, handelt es sich insbesondere um einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kettengliedern; wenn R' für einen arylaliphatischen Rest steht, handelt es sich insbesondere um einen Aralkylrest, wie einen Phenylalkylrest, dessen Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoff-

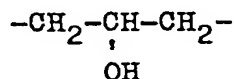
atome trägt; wenn zwei Reste R und R', die an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind, mit diesem einen Ring bilden, können R und R' zusammen insbesondere einen Polymethylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und der Ring kann ein zweites Heteroatom enthalten, beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel; wenn die Substituenten E, K, D oder G für einen aliphatischen Rest stehen, handelt es sich insbesondere um einen Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; v, z und u stellen vorzugsweise Zahlen dar, die von 1 bis 5 variieren können; zwei von ihnen können darüber hinaus Null sein; x, y und t sind vorzugsweise Zahlen, die von 0 bis 5 variieren können; wenn A oder B einen Xylylidenrest bedeuten, kann es sich um einen o-, m- oder p-Xylylidenrest handeln.

Unter den Polymeren der Formel I sind die erfindungsgemäßen bevorzugten Verbindungen zur kosmetischen Verwendung insbesondere diejenigen, für die der Rest R einen Methyl- oder Hydroxyäthylrest bedeutet, R' einen Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, einen Benzylrest oder einen Cyclohexylrest darstellt; oder R und R' stellen zusammen den Rest  $-(CH_2)_5-$  oder  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  dar; A ist ein Xylylidenrest, ein Polymethylenrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch einen oder zwei Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, verzweigt ist, ein Rest der Formel



oder einen Polymethylenrest mit 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, der eine Heteroatomgruppierung des Typs  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S-S-$ ,  $-SO-$  oder  $-SO_2$  tragen kann, B steht für einen

Xylylidenrest, einen Polymethylenrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch einen oder zwei Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, verzweigt ist, einen Rest



oder einen Polymethylenrest mit 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, der ein Sauerstoff-Heteroatom trägt, und X steht für ein Chloratom, ein Jodatom oder ein Bromatom.

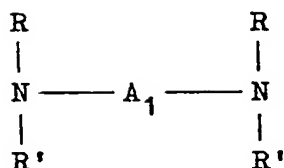
Es ist zu bemerken, daß die Erfindung die kosmetische Verwendung der Polymeren der Formel I umfaßt, in denen die Gruppen A, B, R oder R' in denselben Polymeren I mehrere verschiedene Bedeutungen besitzen.

Derartige Polymere erhält man auf die Weise, wie sie nachfolgend bei der Beschreibung der Herstellungsverfahren der Polymeren der Formel I beschrieben ist. Zur Erläuterung ist die Herstellung eines derartigen Polymeren im nachfolgenden experimentellen Teil beschrieben; vergl. Beispiel 43.

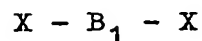
Die Polymeren der Formel I können insbesondere gemäß einem der nachfolgenden aufgeführten klassischen Verfahren hergestellt werden:

#### VERFAHREN 1

Dieses Verfahren besteht darin, daß man ein ditertiäres Diamin der Formel



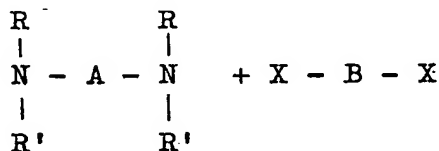
und ein Dihalogenid der Formel



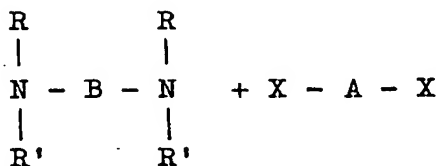
worin R, R' und X die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, A<sub>1</sub> für A steht, wenn B<sub>1</sub> für B steht und A<sub>1</sub> für B steht, wenn B<sub>1</sub> für A steht, wobei die Gruppen A und B die vorstehenden Bedeutungen besitzen, einer Polykondensationsreaktion unterwirft.

Dieses Verfahren zur Herstellung der Polymeren der Formel II kann gemäß einer der beiden nachfolgenden Methoden durchgeführt werden:

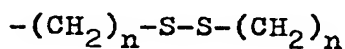
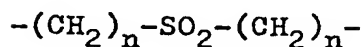
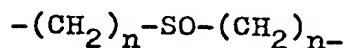
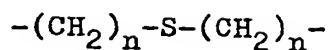
#### VERFAHREN 1a



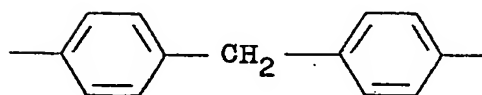
#### VERFAHREN 1b



Wenn A eine der nachfolgenden Gruppen bedeutet:



oder



gebraucht man vorzugsweise das Verfahren 1a.

Man führt beispielsweise die Polykondensationsreaktion in einem Lösungsmittel oder in einer Mischung von Lösungsmitteln durch, die die Quaternisierungsreaktionen begünstigen, wie Wasser, Dimethylformamid, Acetonitril, niedrige Alkohole, insbesondere die niedrigen Alkohole, wie Methanol und dergleichen.

Die Reaktionstemperatur kann zwischen 10 und 150°C und vorzugsweise zwischen 20 und 100°C variieren.

Die Reaktionszeit hängt von der Art des Lösungsmittels, der Ausgangsreaktionsteilnehmer und dem gewünschten Polymerisationsgrad ab.

Man läßt im allgemeinen die Ausgangsreaktionsteilnehmer in äquimolekularen Mengen reagieren, jedoch kann man entweder das Diamin oder das Dihalogenid in leichtem Überschuß verwenden, wobei dieser Überschuß weniger als 20 Mol-% ausmacht.

Das erhaltene Polykondensat wird am Ende der Reaktion entweder durch Filtrieren oder durch Konzentrieren der Reaktionsmischung isoliert.

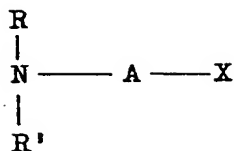
Es ist möglich, die mittlere Länge der Ketten zu regulieren, indem man zu Beginn oder im Verlauf der Reaktion eine kleine Menge (1 bis 15 Mol-%, bezogen auf einen der Reaktionsteilnehmer) eines monofunktionellen Reagenses, wie ein tertiäres Amin oder ein Monohalogenid, zusetzt. In diesem Falle wird mindestens ein Teil der Endgruppen des erhaltenen Polymeren I entweder durch die verwendete tertiäre Amingruppierung oder durch die Kohlenwasserstoffgruppe des Monohalogenids gebildet. Beispiele zur Begrenzung der Kettenlänge durch Zugabe von variablen Mengen an Triäthylamin sind nachfolgend zur Erläuterung im experimentellen Teil (vergl. Beispiele 47 bis 49) angegeben.

Die Erfindung umfaßt die kosmetische Verwendung der Polymeren der Formel I mit derartigen Endgruppen.

Man kann auch anstelle des Ausgangsreaktionsteilnehmers entweder eine Mischung von ditertiären Diaminen oder eine Mischung von Dihalogeniden, oder auch eine Mischung von ditertiären Aminen und eine Mischung von Dihalogeniden unter der Bedingung verwenden, daß das Verhältnis der gesamten molaren Mengen an Diaminen und an Dihalogeniden in der Nähe von 1 ist. Diese Möglichkeit ist nachfolgend im experimentellen Teil erläutert (vergl. Beispiel 43).

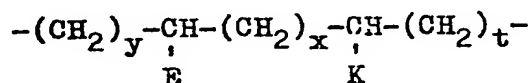
#### VERFAHREN 2

Dieses Verfahren besteht darin, daß man ein tertiäres,  $\omega$ -halogeniertes Amin der Formel



einer Polykondensation mit sich selbst unterwirft.

In diesem Fall entspricht das erhaltene Polymere der allgemeinen Formel I, worin B = A, R, R' und wobei X die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt und A nur die Bedeutung:



besitzen kann und die Summe (x + y + t) in diesem Fall größer als 4 sein muß.

Die Reaktion kann entweder ohne Lösungsmittel oder mit denselben Lösungsmitteln wie im Verfahren 1 durchgeführt werden, indem man dieselben Bereiche für die Reaktionstemperatur gebraucht. Wie zuvor kann man ein monofunktionelles Reagens einsetzen, das den Polykondensationsgrad regelt.

Man kann auch eine Mischung mehrerer tertiärer  $\omega$ -halogenierter Amine verwenden.

Bei den beiden vorstehend genannten Verfahren zur Herstellung der Polymeren der Formel I wird das erhaltene Polykondensat am Ende der Reaktion entweder durch Filtrieren oder durch Konzentrieren der Reaktionsmischung und Kristallisation, gegebenenfalls unter Zusatz einer geeigneten wasserfreien organischen Flüssigkeit, beispielsweise Aceton, isoliert.

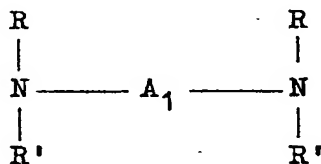
Die als Ausgangsmaterialien verwendeten ditertiären Diamine



im obigen Verfahren I können gemäß einer der nachfolgend angegebenen Methoden hergestellt werden:

Methode 1:

Man läßt ein primäres Amin der Formel  $R-NH_2$  mit einem Dihalogenid der Formel  $Hal-A_1-Hal$ , wobei Hal für ein Halogenatom und vorzugsweise für ein Brom- oder Jodatom steht, reagieren. Man arbeitet zwischen ungefähr 50 und 150°C und verwendet einen Überschuß an primärem Amin, im allgemeinen 2 bis 5 Mol primäres Amin pro Mol Dihalogenid. Nach Behandeln der Reaktionsmischung mit einer basischen Lösung, beispielsweise einer Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, erhält man das disekundäre Diamin der Formel  $R-NH-A_1-NH-R$ . Dies letztere wird anschließend einer Alkylierungsreaktion gemäß bekannten Methoden unterworfen, wobei der Begriff "Alkylierung" hier die Substitution eines Wasserstoffatoms, das an den Stickstoff gebunden ist, durch eine Gruppe  $R'$ , wie oben definiert, bedeutet. Anschließend trennt man nach üblichen Methoden das ditertiäre Diamin der Formel



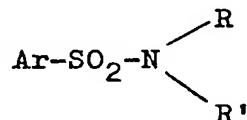
ab.

Methode 2:

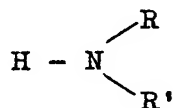
(Anwendbar in dem Fall, in dem  $A_1$  einen Xylylidenrest oder einen Alkylenrest bedeutet).

Man läßt ein primäres Amin  $R-NH_2$  mit einem Arylsulfonylhalogenid  $Ar-SO_2-Hal$ , in dem Ar eine Arylgruppe, beispielsweise eine Phenylgruppe oder Tolyldgruppe darstellt, und worin Hal ein Halogenatom, beispielsweise ein Chloratom darstellt, rea-

gieren. Man erhält ein Sulfonamid der Formel  $\text{Ar-SO}_2\text{NHR}$ , das man gemäß bekannten Methoden einer Alkylierungsreaktion unterwirft, um ein Sulfonamid der Formel



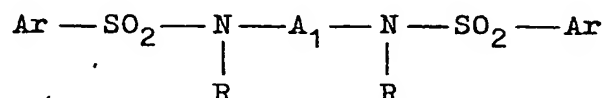
zu bilden, das durch saure Hydrolyse, beispielsweise mit einer wäßrigen Schwefelsäurelösung, zum sekundären Amin der Formel



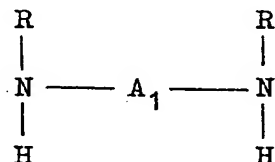
führt. Man läßt schließlich dieses letztere mit einem Dihalogenid der Formel  $\text{Hal-A}_1\text{-Hal}$  ( $\text{Hal}$  und  $\text{A}_1$  besitzen die vorstehenden Bedeutungen) in Gegenwart eines tertiärenamins, wie N-Äthyl-diisopropylamin, reagieren, wobei man mindestens zwei Mol sekundäres Amin und tertiäres Amin für ein Mol Dihalogenid verwendet. Die Reaktion wird vorzugsweise ohne Lösungsmittel und bei einer Temperatur zwischen 50 und 130°C durchgeführt. Am Ende der Reaktion wird die Mischung mit Wasser aufgenommen, um die Aminsalze zu lösen, und man extrahiert mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise Äthylacetat. Anschließend wäscht man die Extrakte mit einer wäßrigen alkalischen Lösung (Natrium- oder Kaliumhydroxyd), anschließend mit Wasser. Die organische Phase wird anschließend getrocknet und man isoliert dann das di-tertiäre Diamin entweder durch Destillieren oder durch Konzentrieren unter vermindertem Druck.

Methode 3:

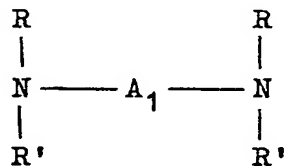
Man läßt ein primäres Amin  $\text{RNH}_2$  mit einem Arylsulfonylhalogenid, wie in Methode 2 beschrieben, reagieren. Man läßt das erhaltene Sulfonamid der Formel  $\text{Ar-SO}_2\text{-NHR}$  mit einem Dihalogenid der Formel  $\text{Hal-A}_1\text{-Hal}$  bei einer Temperatur zwischen ungefähr 80 und  $140^\circ\text{C}$  reagieren. Das gebildete Disulfonamid der Formel



kann direkt ohne isoliert zu werden der sauren Hydrolyse unterworfen werden. Diese saure Hydrolyse kann beispielsweise in einer wäßrigen, 85 %igen Schwefelsäurelösung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 120 und  $145^\circ\text{C}$  während einer Zeit zwischen 7 und 20 Std. durchgeführt werden. Man erhält das disekundäre Diamin der Formel



das man nach bekannten Methoden einer Alkylierungsreaktion unterwirft, um das ditertiäre Diamin der Formel

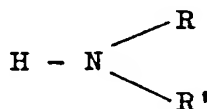


zu erhalten.

Diese Methode 3 ist insbesondere brauchbar in dem Fall, in dem  $A_1 = (CH_2)_5$  ist, da sie die bei den Methoden 1 und 2 in diesem Fall beobachteten Zyklisierungs-Nebenreaktionen vermeidet.

Methode 4:

Man läßt ein sekundäres Amin der Formel



mit einem Dihalogenid der Formel Hal- $A_1$ -Hal (Hal und  $A_1$  besitzen die zuvor angegebenen Bedeutungen) in Gegenwart eines Alkalicarbonats oder eines tertiärenamins, wie N-Äthyl-diisopropylamin, reagieren.

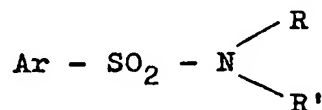
Wenn die Reaktion in Gegenwart eines Alkalicarbonats durchgeführt wird, verwendet man mindestens ein Mol Carbonat für ein Mol Dihalogenid und Äthanol als Lösungsmittel. Am Ende der Reaktion werden die Mineralsalze abfiltriert, das Äthanol wird unter vermindertem Druck entfernt und die Reaktionsprodukte werden durch Destillation abgetrennt.

Führt man die Reaktion in Gegenwart eines tertiärenamins durch, so verwendet man mindestens zwei Mol sekundäres Amin und tertiäres Amin für ein Mol Dihalogenid. Die Reaktion wird vorzugsweise ohne Lösungsmittel und bei einer Temperatur zwischen 50 und 130°C durchgeführt. Am Ende der Reaktion wird die Mischung durch Wasser wieder aufgenommen, um die Aminsalze zu lösen, und man extrahiert mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise Äthylacetat. Anschließend werden die Extrakte mit einer wäßrigen alkalischen Lösung (Natron- oder Kalilauge), dann mit Wasser gewa-

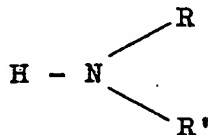
schen. Die organische Phase wird nun getrocknet, anschließend isoliert man das ditertiäre Diamin entweder durch Destillieren oder durch Konzentrieren unter vermindertem Druck.

Die sekundären Ausgangsamine (mit  $R' = -CH_2-CH_2-OH$ ) werden durch Einwirkung eines halogenierten Derivats  $R-Hal$  auf das Monoäthanolamin hergestellt.

Die sekundären Ausgangsamine (mit  $R'$  verschieden von  $-CH_2-CH_2-OH$ ) werden beispielsweise erhalten, indem man ein primäres Amin der Formel  $R-NH_2$  mit einem Arylsulfonylhalogenid  $Ar-SO_2-Hal$ , wobei  $Ar$  eine Arylgruppe, beispielsweise eine Phenyl- oder Tolyllgruppe darstellt und  $Hal$  ein Halogenatom, beispielsweise ein Chloratom bedeutet, erhalten. Man erhält ein Sulfonamid der Formel  $Ar-SO_2-NHR$ , das man einer Alkylierungsreaktion gemäß bekannten Methoden unterwirft, um ein Sulfonamid der Formel



zu bilden, das durch saure Hydrolyse, beispielsweise mit einer wäßrigen Lösung von Schwefelsäure, zum sekundären Amin der Formel



führt.

Methode 5:

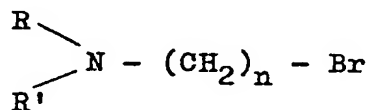
(Anwendbar in dem Fall, in dem A<sub>1</sub> für -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- steht).

Man setzt Epichlorhydrin mit einem sekundären Amin R-NH-R', das vorzugsweise im Überschuß verwendet wird, um. Man arbeitet in Lösung oder in Suspension in Wasser bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C mit 3 bis 10 Mol sekundärem Amin pro Mol Epichlorhydrin. Nach Behandeln der Reaktionsmischung mit einer basischen Lösung, beispielsweise einer Lösung von Natrium-oder Kaliumhydroxid und Extrahieren mit einem geeigneten Lösungsmittel (beispielsweise Äthylacetat) gewinnt man eine Mischung von sekundärem Ausgangsamin und ditertiärem Diamin, die man durch Destillieren auftrennt.

Methode 6:

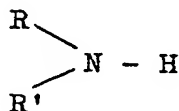
(Anwendbar in dem Fall, in dem A<sub>1</sub> für -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-S-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- steht).

Man läßt ein Alkalithiosulfat mit einem Amin der Formel

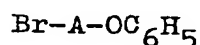


reagieren, wobei sich ein Büntesalz bildet, das man mit einer alkalischen Lösung von Natrium-oder Kaliumhydroxyd zum Disulfid hydrolysiert. Die Reaktion wird in Wasser bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C durchgeführt. Sobald sich das Büntesalz vollständig gebildet hat, hydrolysiert man und extrahiert das entsprechende Disulfid mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Äthylacetat. Man entfernt das Lösungsmittel durch Destillieren unter vermindertem Druck und isoliert das ditertiäre Diamin, das man gewünschtenfalls durch Destillation unter vermindertem Druck reinigt.

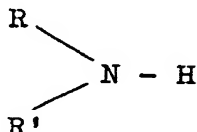
Die tertiären  $\omega$ -halogenierten Amine, die im obigen Verfahren 2 als Ausgangsmaterialien verwendet werden, können ihrerseits durch Anwendung der von M.R. Lehman, C.D. Thompson und C.S. Marvel, J.A.C.S., 55, 1977 (1933) und von Littmann und Marvel, J.A.C.S., 52, 287 (1930) beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem man in diesem Falle das Ausgangsdimethylamin durch das entsprechende sekundäre Amin der Formel



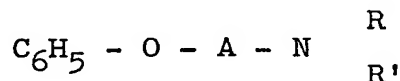
worin R und R' die vorstehenden Bedeutungen besitzen, ersetzt. Sie können auch in Gegenwart eines Protonenakzeptors, wie N-Äthyldiisopropylamin, durch die Reaktion einer Verbindung der Formel



mit einem sekundären Amin der Formel



worin A, R und R' die vorstehenden Bedeutungen besitzen, erfolgt von Behandeln der erhaltenen Verbindung der Formel



mit Bromwasserstoffsäure unter den in den beiden vorstehenden J.A.C.S.-Literaturstellen angegebenen Bedingungen.

Obgleich die Erfindung nicht auf die Verwendung von Polymeren I mit einem Polymerisationsgrad beschränkt ist, der innerhalb eines bestimmten Bereichs variiert, ist festzustellen, daß die erfindungsgemäß verwendbaren Polymeren der Formel I im allgemeinen ein Molekulargewicht haben, das zwischen 5000 und 50 000 liegt.

Sie sind im allgemeinen in mindestens einem der nachfolgenden drei Lösungsmittel: Wasser, Äthanol oder einer Mischung Wasser/Äthanol, löslich.

Durch Eindampfen ihrer Lösung ist es möglich, Filme zu erhalten, die eine besonders gute Affinität auf den Haaren aufweisen.

Wie zuvor angegeben, besitzen die Polymeren der Formel I wichtige kosmetische Eigenschaften, die es erlauben, sie bei der Herstellung von kosmetischen Mitteln zu verwenden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch kosmetische Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I enthalten. Diese kosmetischen Mittel enthalten im allgemeinen mindestens ein üblicherweise in kosmetischen Mitteln gebrauchtes Adjuvans.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel enthalten die Polymeren der Formel I entweder als aktiven Hauptbestandteil oder als Zusatz.

Die kosmetischen Mittel können in Form von wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen (wobei der Alkohol insbesondere ein niedriges Alkanol, wie Äthanol oder



Isopropanol ist) oder in Form von Cremes, Gels, Emulsionen oder in Form von Aerosolbehältern, die auch ein Treibmittel enthalten, vorliegen.

Die in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln im allgemeinen vorliegenden Adjuvantien sind beispielsweise Parfüms, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel und dergleichen.

Es ist festzustellen, daß die erfindungsgemäßen Mittel sowohl gebrauchsfertige Mittel als auch Konzentrate darstellen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden müssen. Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel sind nicht auf einen bestimmten Konzentrationsbereich an Polymeren der Formel I beschränkt.

In den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln liegt die Konzentration an Polymeren der Formel I im allgemeinen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, und vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 %.

Die Polymeren der Formel I besitzen insbesondere bei der Anwendung auf Haare interessante kosmetische Eigenschaften.

Wenn sie auf Haare entweder allein oder mit anderen aktiven Substanzen anlässlich einer Behandlung, wie Shampooieren, Färben, Wasserwellen und dergleichen, angewendet werden, verbessern sie wesentlich die Eigenschaften des Haars.

So fördern sie beispielsweise die Behandlung und erleichtern das Schlichten der benetzten Haare. Selbst bei hoher Konzentration verleihen sie den benetzten Haaren keinen klebrigen Griff.

Im Gegensatz zu üblichen kationischen Mitteln beschweren sie nicht die trockenen Haare und erleichtern füllige Frisuren. Sie verleihen trockenen Haaren Sprungkraft und ein leuchtendes Aussehen.

Sie tragen wirksam dazu bei, Mängel bei Haaren zu entfernen, die durch Behandlungen, wie Entfärbungen, Dauerwellen oder Färbungen, empfindlich geworden sind. Bekanntlich sind empfindlich gewordene Haare häufig trocken, glanzlos und rauh und schwierig zu schlichten und zu frisieren.

Sie sind insbesondere von großem Interesse, wenn sie als Vorbehandlungsmittel, insbesondere vor einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooen oder vor einer Oxidationsfärbung, die wiederum von einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooen gefolgt wird, verwendet werden. Die Haare sind dann besonders leicht zu schlichten und weisen einen sehr weichen Griff auf.

Sie sind ebenfalls bei anderen Haarbehandlungsweisen, beispielsweise bei Dauerwellbehandlungen, als Vorbehandlungsmittel brauchbar.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel sind insbesondere kosmetische Mittel für Haare, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I enthalten.

Diese kosmetischen Mittel für Haare umfassen im allgemeinen mindestens ein üblicherweise bei kosmetischen Mitteln für Haare verwendetes Adjuvans.

Die kosmetischen Mittel für Haare können in Form von wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen (wobei der Alkohol ein niedriges Alkanol, wie Äthanol oder Isopropa-

nol ist), oder in Form von Cremes, von Gels oder von Emulsionen oder in Form von Sprays, vorliegen. Sie können auch in Form von Aerosolbehältern konditioniert sein, die ebenfalls ein Treibmittel, wie beispielsweise Stickstoff, Distickstoffoxid oder chlorfluorierte Kohlenwasserstoffe des Typs "Fréon" enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln im allgemeinen vorhandenen Adjuvantien sind beispielsweise Parfüms, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel, Emulgiermittel und dergleichen oder üblicherweise in kosmetischen Mitteln für Haare verwendete Harze.

Die Polymeren der Formel I können in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln für Haare entweder als Zusatz oder als aktiver Hauptbestandteil, in Wasserwell-Lotionen, in Behandlungslotionen, in Frisiercremes oder -gels oder als Zusatz in Mitteln für Shampooieren, Wasserwellen, Dauerwellen, Färben, in restrukturierenden Lotionen, in Antischuppen-Behandlungslotionen oder in Haarlacken, enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel umfassen insbesondere:

- (a) Behandlungsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als aktiven Bestandteil mindestens ein Polymeres der Formel I in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung enthalten.

Der Gehalt an Polymerem der Formel I kann zwischen 0,01 und 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 % variieren.

Der pH dieser Lotionen liegt in der Nähe der Neutralität

und kann beispielsweise von 6 bis 8 variieren. Man kann - falls erforderlich - den pH auf den gewünschten Wert bringen, indem man entweder eine Säure, wie Zitronensäure, oder eine Base, insbesondere ein Alkanolamin, wie Monoäthanolamin oder Triäthanolamin, zugibt.

Zur Behandlung der Haare mit einer derartigen Lotion bringt man diese Lotion auf die benetzten Haare auf, läßt sie während 3 bis 15 Minuten wirken und spült dann die Haare.

Anschließend kann man gewünschtenfalls eine klassische Wasserwellung vornehmen;

- (b) Shampoos, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I und ein kationisches, nicht-ionisches oder anionisches Detergens enthalten.

Die kationischen Detergentien sind insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen mit langer Kette, Ester aus Fettsäuren und Aminoalkoholen oder Aminopolyäther.

Die nicht-ionischen Detergentien sind insbesondere die Ester von Polyolen und Zuckern, die Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd mit Fettkörpern, mit Alkylphenolen mit langer Kette, mit Mercaptanen mit langer Kette oder mit Amiden mit langer Kette und die polyhydroxylierten Fettalkoholpolyäther.

Die anionischen Detergentien sind insbesondere die Alkalisalze, die Ammoniumsalze oder die Salze von Aminen oder Aminoalkoholen von Fettsäuren, wie Ölsäure, Ricinolsäure, die Säuren aus Kopraöl oder aus hydriertem Kopraöl, die Alkalisalze, die Ammoniumsalze oder die Aminoalkoholsalze von Fettalkoholsulfaten, insbesondere von Fettalkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und 16 Kohlenstoffatomen, die Alkalisalze, die Magnesiumsalze, die Ammoniumsalze oder die Aminoalkoholsalze von oxy-

äthylenierten Fettalkoholsulfaten, die Kondensationsprodukte von Fettsäuren mit Isäthionaten, mit Taurin, mit Methyltaurin, mit Sarcosin und dergleichen, die Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit Alkyl von 12 Kohlenstoffatomen, die Alkylarylpolyäthersulfate, die Monoglyceridsulfate und dergleichen. Alle diese anionischen Detergentien, sowie die zahlreichen anderen hier nicht genannten Detergentien sind wohl bekannt und in der Literatur beschrieben.

Diese Mittel in Form von Shampoos können auch verschiedene Adjuvantien enthalten, wie beispielsweise Parfüms, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Verdickungsmittel, Schaumstabilisierungsmittel, weichmachende Mittel oder auch ein oder mehrere kosmetische Harze.

Bei diesen Shampoos liegt die Konzentration an Detergens im allgemeinen zwischen 5 und 50 Gew.-% und die Konzentration an Polymerem der Formel I oder I-A liegt zwischen 0,01 und 10 % und vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 %.

- (c) Wasserwell-Lotionen, insbesondere für empfindlich gewordene Haare, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I in wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung enthalten.

Sie können darüber hinaus auch ein anderes kosmetisches Harz enthalten. Die bei derartigen Lotionen brauchbaren kosmetischen Harze sind sehr verschieden. Es handelt sich insbesondere um Homopolymere oder Vinyl- oder Croton-Copolymere, wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, die Copolymeren aus Polyvinylpyrrolidon und Vinylacetat, die Copolymeren aus Crotonsäure und Vinylacetat und dergleichen.

Die Konzentration an Polymeren der Formel I in diesen Wasserwell-Lotionen variiert im allgemeinen zwischen 0,1 und 5 % und vorzugsweise zwischen 0,2 und 3 %, und die Konzentration des anderen kosmetischen Harzes variiert im wesentlichen zwischen denselben Proportionen.

Der pH dieser Wasserwell-Lotionen variiert im allgemeinen zwischen 3 und 9 und vorzugsweise zwischen 4,5 und 7,5. Man kann den pH gewünschtenfalls beispielsweise durch Zugabe eines Alkanolamins, wie Monoäthanolamin oder Triäthanolamin, modifizieren;

- (d) Färbemittel für Haare, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I, ein Färbemittel und einen Träger enthalten.

Der Träger ist vorzugsweise so gewählt, daß sich eine Creme bildet.

Die Konzentration an Polymeren der Formel I in diesen Färbemitteln kann zwischen 0,5 und 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 % variieren.

Im Falle einer Oxidationsfärbung kann das Färbemittel in zwei Teile konditioniert sein, wobei der zweite Teil das Wasserstoffperoxid ist. Die zwei Teile werden im Augenblick der Verwendung gemischt.

Beispiele für derartige Mittel und deren Anwendung sind nachfolgend im experimentellen Teil aufgeführt;

- (e) Haarlacke, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in alkoholischer oder in wäßrig-alkoholischer Lösung ein übliches kosmetisches Harz für Lacke und mindestens ein Polymeres der Formel I enthalten, wobei diese Lösung in einen Aerosolbehälter gegeben ist und mit einem Treibmittel vermischt ist.

Man kann beispielsweise einen erfindungsgemäßen Aerosol-lack erhalten, indem man das gebräuchliche kosmetische Harz und das Polymere der Formel I zur Mischung eines aliphatischen wasserfreien Alkohols, wie Äthanol oder Isopropanol, und eines Treibmittels oder zur Mischung von verflüssigten Treibmitteln, wie halogenierten Kohlenwasserstoffen des Typs Trichlorfluormethan oder Dichlordifluormethan, zugibt.

In diesen Haarlackmitteln variiert die Konzentration an kosmetischem Harz im allgemeinen zwischen 0,5 und 3 Gew.-% und die Konzentration des Polymeren der Formel I variiert im allgemeinen zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

Es ist jedoch wohl gemerkt möglich, zu diesen erfindungsgemäßen Haarlacken Adjuvantien, wie Farbstoffe, Plastifizierungsmittel oder irgendwelche anderen üblichen Adjuvantien zuzugeben;

- (f) Restrukturierende Behandlungslotionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Mittel mit Restrukturierungseigenschaften für Haare und mindestens ein Polymeres der Formel I enthalten.

Die in derartigen Lotionen brauchbaren Restrukturierungsmittel sind beispielsweise die Methylolderivate, die in den französischen Patentschriften Nr. 1 519 979, 1 519 980, 1 519 981, 1 519 982 und 1 527 085 der Anmelderin beschrieben sind.

In diesen Lotionen variiert die Konzentration an Restrukturierungsmittel im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-% und die Konzentration an Polymerem der Formel I variiert im allgemeinen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%;

- (g) Vorbehandlungsmittel, die insbesondere in Form von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen, gegebenen-

falls in Aerosolbehältern, oder in Form von Cremes oder Gels vorliegen, wobei diese Vorbehandlungsmittel vor einem Shampooieren, insbesondere vor einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooieren, vor einer Oxidationsfärbung, gefolgt von einem anionischen und/oder nicht- ionischen Shampooieren, oder auch vor einer Dauerwellbehandlung, angewendet werden sollen.

In diesen Vorbehandlungsmitteln bildet das Polymere I den Hauptbestandteil und seine Konzentration variiert im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 %, und insbesondere zwischen 0,2 und 5 Gew.-%. Der pH dieser Mittel, der in der Nähe der Neutralität liegt, variiert im allgemeinen zwischen 3 und 9 und insbesondere zwischen 6 und 8.

Diese Vorbehandlungsmittel können verschiedene Adjuvantien (beispielsweise Harze), die üblicherweise in kosmetischen Mitteln für Haare verwendet werden, Modifizierungsmittel für den pH (beispielsweise Aminoalkohole, wie Monoäthanolamin), und dergleichen, wie dies für die Mittel unter Abschnitt (a), oben, angegeben ist, enthalten.

Die Polymeren der Formel I besitzen auch interessante kosmetische Eigenschaften, wenn sie auf der Haut zur Anwendung kommen.

Insbesondere begünstigen sie die Hydratation der Haut und vermeiden ihre Austrocknung. Sie verleihen darüber hinaus der Haut eine beträchtliche Zartheit bei der Berührung.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können kosmetische Mittel für die Haut sein, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I enthalten.



Darüber hinaus enthalten sie im allgemeinen mindestens ein üblicherweise in kosmetischen Mitteln für die Haut verwendetes Adjuvans.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel für die Haut liegen beispielsweise in Form von Cremes, von Gels, von Emulsionen oder von wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen vor.

Die Konzentration an Polymeren der Formel I in diesen Mitteln für die Haut variiert im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%.

Die im allgemeinen in diesen kosmetischen Mitteln vorliegenden Adjuvantien sind beispielsweise Parfüms, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Verdickungsmittel, Sequestrierungsmittel, Emulgiermittel und dergleichen.

Die Mittel für die Haut bilden insbesondere Cremes oder Behandlungslotionen für die Hände oder für das Gesicht, Sonnenschutzcremes, gefärbte Cremes, Reinigungsmilch, schäumende Flüssigkeiten für Bäder oder desodorierende Mittel.

Diese Mittel werden nach üblichen Methoden hergestellt.

Um beispielsweise eine Creme zu erhalten, kann man eine wäßrige Phase, die das Polymere der Formel I in Lösung und gegebenenfalls andere Bestandteile oder Adjuvantien enthält und eine Ölphase, emulgieren.

Die Ölphase kann aus verschiedenen Produkten gebildet sein, wie Paraffinöl, Vaselineöl, Süßmandelöl, Avocadoöl, Olivenöl, Estern von Fettsäuren, wie Glycerylmonostearat, Äthyl- oder Isopropylpalmitaten, Alkylmyristaten, wie Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristaten. Man kann darüber hinaus auch

Fettalkohole, wie Cetylalkohol oder Wachse, wie beispielsweise Bienenwachs, zugeben.

Die Polymeren der Formel I können in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln für die Haut entweder als Zusatz oder als aktiver Hauptbestandteil, in Behandlungscremes oder -lotionen für die Hände oder das Gesicht, oder als Zusatz in Sonnenschutzcreme-Mitteln, gefärbten Cremes, Abschminkmilch, Öl oder schäumenden Flüssigkeiten für Bädern und dergleichen, vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die oben definierten kosmetischen Mittel, die mindestens ein Polymeres der Formel I enthalten und die in den Beispielen 1 bis 140 beschrieben sind. Diese besonderen kosmetischen Mittel sind entweder Mittel für Haare oder Mittel für die Haut.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens ein Polymeres der Formel I in einem kosmetischen Mittel auf der Basis des Polymeren I, wie zuvor definiert, auf die Haare oder auf die Haut einwirken läßt.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von Haaren, das darin besteht, daß man vor einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooieren oder vor einer Oxidationsfärbung, die von einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooieren gefolgt ist, mindestens ein Polymeres der Formel I in einem Vorbehandlungsmittel, wie oben definiert, zur Anwendung bringt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele zur Herstellung der AusgangsdiamineHerstellung Nr. 1N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethyl-1,6-diaminohexan

- a) Man gibt langsam unter Rühren 61 g 1-Dibrom-hexan zu 91 g n-Butylamin, das zuvor auf eine Temperatur von 75°C gebracht wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemischs steigt allmählich auf 95°C an. Am Ende der Zugabe kristallisiert das gebildete Hydrobromid und die Temperatur steigt auf 110°C an. Man kühlt auf 60°C und gibt nacheinander 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten wäßrigen NaOH-Lösung zu.

Man rührt noch eine halbe Stunde und trennt dann das ausgefällte N,N'-Dibutyl-1,6-diaminohexan durch Filtrieren und Trocknen unter vermindertem Druck ab.

- b) 37 g des letzteren Produkts werden unter Rühren, während man die Temperatur unterhalb +5°C hält, zu einer Mischung von 108 g reiner Ameisensäure und 11 g Wasser zugegeben. Anschließend gibt man im Verlauf von 10 Min. 117 g einer wäßrigen Lösung von 30 % Formaldehyd zu. Die Temperatur wird nunmehr langsam auf 100°C angehoben und man rührt bei dieser Temperatur bis zum Ende der Kohlendioxydentwicklung. Die Reaktionsmischung wird dann unter vermindertem Druck konzentriert und der Rückstand wird durch Zugabe von ungefähr 150 cm<sup>3</sup> einer wäßrigen konzentrierten NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Man extrahiert dreimal mit 200 cm<sup>3</sup> Isopropyläther. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen, getrocknet und konzentriert. Den Rückstand destilliert man im Vakuum und man gewinnt 72 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethyl-1,6-diaminohexan, das unter 0,1 mm Quecksilber bei 98 bis 99°C destilliert.

Herstellung Nr. 2N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-1,3-diaminopropan

## a) N-Methyloctylamin.

Man löst 523 g des Benzolsulfonamids von Octylamin in 1500 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Xylol. Anschließend gibt man unter Rühren 835 cm<sup>3</sup> einer 2,4n äthanolischen Lösung von Natriumäthylat zu und entfernt dann das Äthanol durch Destillieren. Während man die Reaktionsmischung bei 100 bis 110°C rührt, gibt man im Verlauf von 1 Std. 385 cm<sup>3</sup> Methylsulfat zu und erhitzt 4 Std. zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen entfernt man die Mineralsalze durch Filtrieren. Man gibt zum Filtrat 1500 cm<sup>3</sup> einer wäßrigen konzentrierten NaOH-Lösung, dekantiert und wäscht die Xylolphase viermal mit 1000 cm<sup>3</sup> Wasser und konzentriert dann. Den erhaltenen Rückstand gibt man zu einer Mischung von 1400 g konzentrierter Schwefelsäure und 560 g zerstoßenem Eis und hält dann alles 16 Std. unter Rühren bei 160°C. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 3 kg zerstoßenes Eis gegossen und durch Zugabe von 3500 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten wäßrigen NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Man extrahiert dreimal mit 2000 cm<sup>3</sup> Äthylacetat, wäscht die organischen Phasen mit Wasser, trocknet und konzentriert unter vermindertem Druck. Den Rückstand destilliert man und man nimmt die Fraktion ab, die bei 0,2 mm Quecksilber bei 45 bis 50°C destilliert.

## b) N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-1,3-diaminopropan.

Man gibt 69 g 1,3-Dibrompropan zu einer Mischung von 107 g N-Methyloctylamin und 87,5 g N-Äthyl-diisopropylamin, während man die Temperatur bei 100 bis 105°C hält. Man rührt anschließend 7 Std. bei 120°C, kühlt ab und gibt 500 cm<sup>3</sup> Wasser und 200 cm<sup>3</sup> Äther zu. Die wäßrige Phase wird dekantiert und die Ätherphase wird mit 50 cm<sup>3</sup> einer konzen-

trierten wäßrigen NaOH-Lösung behandelt, dekantiert und dreimal mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen verdampft man den Äther und anschließend das Ausgangs-N-Methyloctylamin, das nicht reagiert hat. Der erhaltene Rückstand besteht aus zwei Phasen, die man abtrennt.

Die obere klare Phase wird durch Destillation gereinigt; man gewinnt das N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-1,3-diaminopropan, das bei 0,5 mm Quecksilber bei 150 bis 153°C destilliert.

### Herstellung Nr. 3

#### N,N'-Didecyl-N,N'-dimethyl-1,5-diaminopentan

##### a) N,N'-Didecyl-1,5-diaminopentan.

Man unterwirft 297 g des Benzolsulfonamids von n-Decylamin der Wirkung von Natriumäthylat auf analoge Weise wie in Beispiel 2 beschrieben, um das entsprechende Natriumderivat zu bilden. Nach dem Entfernen des Äthanol durch Eindampfen gibt man unter Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 120°C 162 g 1,5-Dijodpentan zu. Man hält 4 Std. bei der Rückflußtemperatur des Xylols und kühlt dann ab und gibt unter Rühren 500 cm<sup>3</sup> Wasser zu, um die gebildeten Mineralsalze zu lösen.

Die organische Phase wird dann dekantiert, getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Den erhaltenen Rückstand erhitzt man 14 Std. auf 130°C in Gegenwart von 300 cm<sup>3</sup> 85 %iger Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch auf 1,5 kg zerstoßenes Eis und stellt den pH durch Zugabe einer wäßrigen 30 %igen NaOH-Lösung auf 10 ein. Der gebildete Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält das N,N'-Didecyl-1,5-diaminopentan.

b) N,N'-Didecyl-N,N'-dimethyl-1,5-diaminopentan.

Durch Methylieren des unter Punkt a) erhaltenen Produkts nach einer Methode, die der in Herstellung Nr. 1 beschriebenen Methode analog ist, erhält man das N,N'-Didecyl-N,N'-dimethyl-1,5-diaminopentan mit Siedepunkt 193 bis 195°C (0,4 mm Hg).

Herstellung Nr. 4N,N'-Didodecyl-N,N'-dimethyl-1,3-diamino-2-propanol

Man gibt langsam 26,6 g Epichlorhydrin zu einer heftig gerührten Mischung von 370 g N-Methyldodecylamin und 600 cm<sup>3</sup> Wasser. Am Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung 12 Std. auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 10 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten wäßrigen NaOH-Lösung zu und extrahiert dreimal mit 200 cm<sup>3</sup> Äthylacetat. Die Extraktionslösungen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Man erhält eine erste Fraktion, die dem überschüssigen N-Methyldodecylamin entspricht; die zweite Fraktion, die unter 1,5 mm Hg bei 235 bis 240°C destilliert, ist das ditertiäre Diamin.

Herstellung Nr. 5N,N'-Di-(2-hydroxy)-äthyl-N,N'-dioctyl-1,3-diaminopropan

Man erhitzt die nachfolgende Mischung 50 Std. zum Rückfluß:

100 g	N-(2-Hydroxy)-äthyl-octylamin,
28,6 g	1,3-Dibrompropan,
22 g	Kaliumcarbonat,
300 cm <sup>3</sup>	Äthanol.

Die Mineralsalze werden durch Filtrieren entfernt, das Äthanol wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Das gewünschte Diamin destilliert bei 200 bis 206°C unter 1 mm Quecksilber.

#### Herstellung Nr. 6

##### N-Butyl-N-methyl-2-aminoäthyl-disulfid

Man löst 44 g N-Butyl-N-methyl-2-bromäthylamin-hydrobromid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser. Während man die Temperatur in der Gegend von 0°C hält, stellt man anschließend den pH der Lösung durch Zugabe von verdünntem NaOH auf 7 ein. Man hebt anschließend die Temperatur auf 60°C an und gibt währenddessen eine Lösung von 43,7 g Natriumthiosulfat (in Form des Pentahydrats) in 15,6 cm<sup>3</sup> Wasser zu.

Die Reaktionsmischung wird 8 Std. bei 60°C gehalten und nach dem Abkühlen gibt man 71 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten wäßrigen NaOH-Lösung zu. Man läßt 2 Std. stehen und extrahiert dann die organische Phase mit 100 cm<sup>3</sup> Äthylacetat, trocknet den Extrakt und konzentriert ihn unter vermindertem Druck.

Durch Destillation des Rückstands erhält man das gewünschte Diamin mit Siedepunkt 140 bis 150°C (1,2 mm Hg).

Auf analoge Weise stellt man gemäß den zuvor beschriebenen Methoden die in der nachfolgenden Tabelle I aufgeführten ditertiären Diamine her; diese ditertiären Diamine werden als Ausgangsprodukte in den Beispielen zur Herstellung der Polymeren der Formel I, die nachfolgend im experimentellen Teil aufgeführt sind, verwendet.

TABELLE I

Herstellung Nr	Methode Nr.	A <sub>1</sub>	R	R'
7	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
8	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
10	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
11	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
12	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
13	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl
14	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	Isobutyl
15	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
16	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
17	1	p-Xylyliden	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
18	1	m-Xylyliden	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
19	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
20	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
21	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	Isopropyl
22	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Benzyl
23	1	-(CH <sub>2</sub> )-CH-   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>



Fortsetzung TABELLE I:

Herstellung Nr	Methode Nr	A <sub>1</sub>	R	R'
24	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub>	Isobutyl
25	1	$  \begin{array}{c}  \text{C}_4\text{H}_9 \qquad \text{C}_4\text{H}_9 \\    \qquad \qquad   \\  \text{HC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} \\    \qquad \qquad   \\  -\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-  \end{array}  $	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
26	1	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{C}_{12}\text{H}_{25}  \end{array}  $	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
27		$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
28		$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
29		(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
30		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
31		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
32		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
33		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>

Beispiele für die Herstellung der Polymeren der Formel I

In allen nachfolgenden Beispielen werden - falls nicht anders angegeben - die Polymeren durch Konzentrieren der Reaktionsmischung unter vermindertem Druck und Trocknung unter Vakuum (in der Größenordnung von 0,1 mm Quecksilber) in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid isoliert. In den Beispielen 1 bis 73 ist das angewendete Verfahren das Verfahren 1a.

B e i s p i e l      1

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$ ,  $B = (\text{CH}_2)_3$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man rührt bei Umgebungstemperatur 170 Std. lang eine Lösung, bestehend aus:

172,3 g N,N,N',N'-Tetramethylhexamethyldiamin,

202 g 1,3-Dibrompropan

in 650 cm<sup>3</sup> einer Mischung 50:50 Methanol:Dimethylformamid.

Durch Zugabe von wasserfreiem Aceton erhält man einen weissen Niederschlag, den man absaugt und trocknet.

Das erhaltene Polymere enthält 35,4 % Br.

B e i s p i e l      2

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = B = (\text{CH}_2)_6$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt während 24 Std. unter Rückfluß und Rühren eine Lösung, bestehend aus:

172,3 g N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylen-diamin,  
244 g 1,6-Dibromhexan  
in 1600 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol.

Das erhaltene Polymere enthält 36,6 % Br.

Es ist in Wasser löslich.

#### B e i s p i e l      3

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_2$ ,  
 $B = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt während 50 Std. eine Lösung bestehend aus:

116,2 g N,N,N',N'-Tetramethyläthylen-diamin,  
264 g p-Xylylidenbromid  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zum Rückfluß.

Durch Abkühlen erhält man einen Niederschlag, den man  
durch Filtrieren abtrennt und trocknet.

Das erhaltene Polymere enthält 38,8 % Br.

Es ist in den Mischungen Wasser/Äthanol löslich.

#### B e i s p i e l      4

Polymeres der Formel I (mit  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $A = (\text{CH}_2)_3$ ,  
 $B = (\text{CH}_2)_6$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt während 80 Std. eine Lösung bestehend aus:

438 g N,N'-Didodecyl-N,N'-dimethyltrimethylen-diamin,  
244 g 1,6-Dibromhexan  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 23,4 % Br.

Es ist in Äthanol löslich.

B e i s p i e l      5

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  $A = (CH_2)_6$ ,  
 $B = (CH_2)_{10}$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt 45 Std. eine Lösung, bestehend aus:

256 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethylhexamethyldiamin,

300 g 1,10-Dibromdecan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 25,0 % Br.

Es ist in Wasser und Äthanol löslich.

B e i s p i e l      6

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_8H_{17}$ ,  $A = (CH_2)_{10}$ ,  
 $B = (CH_2)_4$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt während 60 Std. eine Lösung, bestehend aus:

424 g N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyldecamethyldiamin,

216 g 1,4-Dibrombutan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 21,1 % Br.

B e i s p i e l 7

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_8H_{17}$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  
 $B = (CH_2)_4$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt während 60 Std. eine Lösung, bestehend aus:

326 g N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyltrimethyldiamin,

216 g 1,4-Dibrombutan

zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 26,0 % Br.

B e i s p i e l 8

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  $A = (CH_2)_{10}$ ,  
 $B = (CH_2)_4$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt während 80 Std. eine Lösung, bestehend aus:

537 g N,N'-Didodecyl-N,N'-dimethyldecamethyldiamin,

216 g 1,4-Dibrombutan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 20,6 % Br.

Es ist in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 9

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = CH_3$ ,  $A = B = (CH_2)_{10}$   
und  $X = Br$ ).

Man erhitzt während 25 Std. eine Lösung zum Rückfluß, die  
ausgehend von:

225 g N,N,N',N'-Tetramethyldecamethyldiamin,  
301 g 1,10-Dibromdecan  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol erhalten wurde.

Das erhaltene Polymere enthält 28,0 % Br.

B e i s p i e l 10


Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_8H_{17}$ ,  $A = B = (CH_2)_6$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt 40 Std. lang eine Lösung, bestehend aus:

368 g N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctylhexamethyldiamin,  
244 g 1,6-Dibromhexan  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 24,3 % Br.

B e i s p i e l 11

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  
 $B = CH_2$ -- $CH_2$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Mischung von:

214 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethyltrimethyldiamin,  
264 g p-Xylylidenbromid  
in 1800 cm<sup>3</sup> Methanol, 65 Stunden zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 30,7 % Br.

Es ist löslich in Wasser und in den Mischungen Wasser/Äthanol.

42

B e i s p i e l 12

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  $A = B = (CH_2)_{10}$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung von:

312 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethyldecamethyldiamin,

301 g 1,10-Dibromdecan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 55 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 23,2 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 13

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = CH_3$ ,  $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_4$  und  $X = Br$ ).

Man rührt bei Umgebungstemperatur eine Lösung, bestehend aus:

172,3 g N,N,N',N'-Tetramethylhexamethyldiamin,

216 g 1,4-Dibrombutan

in 650 cm<sup>3</sup> einer Mischung aus 50:50 Methanol:Dimethylformamid 170 Std. lang.

Durch Zusatz von wasserfreiem Aceton erhält man einen weißen Niederschlag, den man absaugt und trocknet.

Das Polymere enthält 36,6 % Br.

Es ist in Wasser löslich.

B e i s p i e l 14

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_4$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt unter Rühren eine Lösung aus:

214,4 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethyltrimethyldiamin,

216 g 1,4-Dibrombutan

in 3600 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 70 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 32,8 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 15

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  $A = B = (CH_2)_6$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

256 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethylhexamethyldiamin,

244 g 1,6-Dibromhexan

in 3600 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 40 Std. zum Rückfluß.

Das Polymere enthält 28,2 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.



Beispiel 16

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  
 $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_3$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung aus:

480,9 g N,N'-Didodecyl-N,N'-dimethylhexamethyldiamin,  
202 g 1,3-Dibrompropan

in einer Mischung von 2000 cm<sup>3</sup> Acetonitril und 4000 cm<sup>3</sup>  
Isopropanol, 30 Stunden zum Rückfluß.

Das gebildete Polymere enthält 20,65 g Br.

Es ist in Äthanol und in den Mischungen Wasser/Äthanol  
löslich.

Beispiel 17

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = CH_3$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  
 $B = (CH_2)_6$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

130,2 g N,N,N',N'-Tetramethyltrimethyldiamin,  
244 g 1,6-Dibromhexan

55 Stunden zum Rückfluß.

Das gebildete Polymere enthält 39,6 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 18

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_2$ ,  
 $B = (\text{CH}_2)_6$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

116,2 g N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin,

244 g 1,6-Dibromhexan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol, 50 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 41,9 % Br.

Es ist in Wasser und in den Mischungen Wasser/Äthanol löslich.

B e i s p i e l 19

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_2$ ,  
 $B = (\text{CH}_2)_{10}$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

116,2 g N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin,


300 g 1,10-Dibromdecan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol, 60 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 34,1 % Br.

Es ist in Äthanol und in den Mischungen Wasser/Äthanol löslich.

Beispiel 20

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_3$ ,  
 $B = \text{CH}_2$ -- $\text{CH}_2$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Mischung, bestehend aus:

130,2 g N,N,N',N'-Tetramethyltrimethyldiamin,

264 g p-Xylylidenbromid

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol, 70 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 37,7 % Br.

Beispiel 21

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_2$ ,  
 $B = (\text{CH}_2)_4$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

116,2 g N,N,N',N'-Tetramethyläthyldiamin,

216 g 1,4-Dibrombutan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol, 50 Std. zum Rückfluß.

Das gebildete Polymere enthält 45,8 % Br.

Es ist in Wasser und in den Mischungen Wasser/Äthanol löslich.

Beispiel 22

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_3$ ,  
 $B = (\text{CH}_2)_4$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

130,2 g N,N,N',N'-Tetramethyltrimethylen-diamin,  
216 g 1,4-Dibrombutan  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol, 55 Std. zum Rückfluß.

Das gebildete Polymere enthält 46,2 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 23

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$ ,  
 $B = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Mischung aus:

172,3 g N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylen-diamin,  
264 g p-Xylylidenbromid  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 1 Std. zum Rückfluß.

Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und ge-  
trocknet. Das Polymere enthält 34,6 % Br.

Es ist in Wasser löslich.

B e i s p i e l 24

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$ ,  
 $B = (\text{CH}_2)_{10}$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

172,3 g N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylen-diamin,  
300 g 1,10-Dibromdecan  
in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 15 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 32,7 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 25

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_{10}$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung aus:

214,4 g N,N'-Dibutyl-N,N'-dimethyltrimethyldiamin,  
300 g 1,10-Dibromdekan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 70 Std. zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 27,3 % Br.

Es ist in Äthanol und in den Mischungen Wasser/Äthanol löslich.

B e i s p i e l 26

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = CH_3$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_{10}$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Mischung bestehend aus:

130,2 g N,N,N',N'-Tetramethyltrimethyldiamin,  
300 g 1,10-Dibromdekan

in 3200 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol 38 Std. zum Rückfluß.

Das gebildete Polymere enthält 34,3 % Br.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l      27

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_4$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung aus:

480,9 g N,N'-Didodecyl-N,N'-dimethylhexamethyldiamin,  
216 g 1,4-Dibrombutan

in einer Mischung aus 2000 cm<sup>3</sup> Acetonitril und 4000 cm<sup>3</sup> Iso-  
propanol 12 Std. auf 85°C.

Das gebildete Polymere enthält 20,4 % Br.

Es ist in Äthanol löslich.

B e i s p i e l      28

Polymeres der Formel I (mit  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_5$  und  $X = Br$ ).

Man erhitzt eine Lösung aus:

480,9 g N,N'-Didodecyl-N,N'-dimethylhexamethyldiamin,  
230 g 1,5-Dibrompentan,

in einer Mischung aus 2000 cm<sup>3</sup> Acetonitril und 4000 cm<sup>3</sup> Iso-  
propanol 28 Std. auf 85°C.

Das gebildete Polymere enthält 19,9 % Br.

Es ist in Äthanol löslich.

Arbeitet man nach analogen Methoden wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, erhält man nach dem zuvor definierten Verfahren I die Polymeren der Formel I, deren Struktur in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführt ist. .

TABELLE II

Beisp. Nr.	A	B	R	R'	X	löslich in:
29	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Wasser
30	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol, Wasser-Äthanol
31	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol, Wasser-Äthanol
32	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol
33	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol
34	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol
35	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	p-Xylyliden	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol
36	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	p-Xylyliden	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	Äthanol
37	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Br	Äthanol, Wasser-Äthanol
38	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Br	Äthanol
39	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br	Äthanol
40	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br	Äthanol

50

2521960

- 50 -

609815/1359

## Fortsetzung TABELLE II:

Beisp. Nr.	A	B	R	R'	X	löslich in:
41	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	Cyclohexyl	Br	Wasser-Äthanol, Äthanol
42	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	Iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Wasser-Äthanol, Äthanol
43	$(\text{CH}_2)_6$	Mischung $\left[ \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_3 \\ 50 \text{ Mol-\%} \\ (\text{CH}_2)_{10} \\ 50 \text{ Mol-\%} \end{array} \right]$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Wasser- Äthanol, Äthanol
44	$(\text{CH}_2)_6$		$\text{CH}_3$	Iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol
45	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_6$	$\text{CH}_3$	Benzyl	Br	Äthanol, Wasser-Äthanol
46	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol, Äthanol
47	$(\text{CH}_2)_6$ + 1,6 Gew.-% an Endgruppen -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Wasser- Äthanol



## Fortsetzung TABELLE II:

Beisp. Nr.	A	B	R	R'	X	löslich in:
48	$(\text{CH}_2)_6$ + 2,8 Gew.-% an Endgruppen -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$(\text{CH}_2)_3$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Wasser, Wasser-Äthanol
49	$(\text{CH}_2)_6$ + 7,4 Gew.-% an Endgruppen -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	$(\text{CH}_2)_3$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Wasser, Wasser-Äthanol
50	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_4$	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Br	Äthanol
51	$(\text{CH}_2)_6$	p-Xylyliden	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Br	Äthanol
52	p-Xylyliden	$(\text{CH}_2)_3$	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Äthanol, Wasser-Äthanol
53	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$		Br	Wasser, Wasser-Äthanol
54	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	CH <sub>3</sub>	Benzyl	Br	Wasser, Wasser-Äthanol, Äthanol
55	m-Xylyliden	$(\text{CH}_2)_3$	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Wasser, Wasser-Äthanol, Wasser
56	$(\text{CH}_2)_8$	$(\text{CH}_2)_3$	CH <sub>3</sub>	Iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Wasser-Äthanol, Äthanol

2521960

M/16099

## Fortsetzung TABELLE II:

Beisp. Nr.	A	B	R	R'	X	löslich in:
57	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7$	Br	Wasser, Äthanol
58	$(\text{CH}_2)_{12}$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	Br	Wasser, Äthanol, Äthanol
59	$(\text{CH}_2)_6$	o-Xylyliden	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	Br	Äthanol
60	$(\text{CH}_2)_6$	o-Xylyliden	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Äthanol
61	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	J	Wasser, Äthanol
62	$(\text{CH}_2)_{10}$	$(\text{CH}_2)_3$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		Br	Wasser, Äthanol, Äthanol
63	$(\text{CH}_2)_6$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Äthanol, Äthanol
64	$(\text{CH}_2)_{10}$	$(\text{CH}_2)_4$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Äthanol, Äthanol

## Fortsetzung TABELLE II:

Beisp. Nr.	A	B	R	R'	X	löslich in:
65	$(\text{CH}_2)_6$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Äthanol, Wasser-Äthanol, Äthan
66	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_6$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	Br	Äthanol
67	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_6$	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		Br	Wasser, Äthanol Wasser-Äthanol
68	$(\text{CH}_2)_5$	$(\text{CH}_2)_7$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Äthanol, Wasser-Äthanol, Äthanol
69	$(\text{CH}_2)_5$	$(\text{CH}_2)_9$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser, Äthanol Wasser-Äthanol
70	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Äthanol
71	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{CH}_2)_6$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	Br	Äthanol

2521960

54

31

## Fortsetzung TABELLE II:

Beisp. Nr.	A	B	R	R'	X	löslich in:
72	$\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ $\text{O}_{12}\text{H}_{25}$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Wasser-Äthanol, Äthanol
73	$\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ $\text{O}_{12}\text{H}_{25}$	$(\text{CH}_2)_6$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	Br	Äthanol

B e i s p i e l      74

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = B = (\text{CH}_2)_{10}$  und  $X = \text{Br}$ ).

Man löst 50 g 10-Bromdecyldimethylamin-hydrobromid, hergestellt gemäß M.R. Lehman, C.D. Thompson und C.S. Marvel, J.A.C.S., 55, 1977 (1933) in 200 cm<sup>3</sup> Wasser. Man gibt eine wäßrige 25 %ige NaOH-Lösung bis zum pH 12 zu. Man extrahiert mit Chloroform und dampft die Extrakte zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 250 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und die Lösung wird 24 Std. zum Rückfluß erhitzt.

Durch Zugabe von Äthylacetat erhält man einen Niederschlag des gebildeten Polymeren, das 27,8 % Br enthält.

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich und ist mit dem im obigen Beispiel 9 beschriebenen Produkt praktisch identisch.

Das als Ausgangsprodukt verwendete 10-Bromdecyldimethylamin-hydrobromid wird auf die folgende Weise erhalten: Man löst 12,6 g 10-Phenoxydecyldimethylamin in 63 cm<sup>3</sup> einer 48 %igen wäßrigen Bromwasserstoffsäurelösung. Man erhitzt die Lösung auf 150°C und destilliert unter Atmosphärendruck, bis die Temperatur der Dämpfe 125°C erreicht. Nun gibt man 63 cm<sup>3</sup> 48 %ige Bromwasserstoffsäure zu und wiederholt die Destillation, bis man 110 cm<sup>3</sup> Destillat erhält. Man dampft den Rückstand unter vermindertem Druck zur Trockene ein und reinigt das erhaltene Hydrobromid durch Umkristallisation aus einer Mischung aus Äthanol/Äther.

B e i s p i e l 75

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$ ,  
 $B = \text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$  und  $X = \text{Cl}$ ) - Verfahren 1a.

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

172,3 g N,N,N',N'-Tetramethylhexamethyldiamin,

129 g 1,3-Dichlor-2-propanol

3200 cm<sup>3</sup> Acetonitril

50 Stunden zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 19,3 % Cl  $\ominus$ .

Es ist in Wasser und in Äthanol löslich.

B e i s p i e l 76

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $A = -(\text{CH}_2)_3-$ ,  
 $B = -(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$  und  $X = \text{Cl}$ ) - Verfahren 1a.

Man erhitzt unter Rühren eine Mischung aus:

130 g N,N,N',N'-Tetramethyltrimethyldiamin,

143 g 2,2'-Dichlordiäthyläther,

3200 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid

32 Std. auf 100°C.

Das ausgefällte Polymere wird filtriert, mit wasserfreiem Aceton gewaschen und getrocknet.

Es enthält 21,5 % Cl  $\ominus$ .

Es ist in Wasser löslich.

Beispiel 77

Polymeres der Formel I (mit  $R' = CH_3$ ,  $R = -CH_2-CH_2OH$ ,  
 $A = -(CH_2)_6-$ ,  $B = -(CH_2)_3-$  und  $X = Br$ ) - Verfahren 1a.

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

232,3 g N,N'-Dihydroxyäthyl-N,N'-dimethylhexamethylen-  
diamin,

202 g 1,3-Dibrompropan,

3200 cm<sup>3</sup> Methanol,

170 Stunden zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 31,5 % Br<sup>⊖</sup>.

Es ist in Wasser und in einer Mischung Wasser/Äthanol 50:50  
löslich.

Beispiel 78

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = -(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_2-$ ,  $B = -(CH_2)_5-$  und  $X = Br$ ) - Ver-  
fahren 1a.

Man erhitzt unter Rühren eine Mischung aus:

208,4 g N,N-Dimethyl-2-aminoäthyl-disulfid,

230 g 1,5-Dibrompentan,

3200 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid,

30 Stunden auf 95°C.

Das erhaltene Polymere enthält 33,8 % Br<sup>⊖</sup>.

Es ist in Wasser und in einer Mischung Wasser/Äthanol 50:50  
löslich.

B e i s p i e l 79

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = (CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ ,  
 $B = CH_2-CHOH-CH_2-$ ,  $A = -(CH_2)_6-$  und  $X = Br$ ). - Ver-  
 fahren 1b.

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

230,3 g 1,3-Dimorpholino-2-propanol,

244 g 1,6-Dibromhexan,

3200 cm<sup>3</sup> Methanol,

300 Stunden zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 30,0 % Br<sup>⊖</sup>.

Es ist in Wasser und in einer Mischung Wasser/Äthanol 50:50 löslich.

B e i s p i e l 80

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ ,  $B = -(CH_2)_3-$  und  $X = Br$ ) - Verfah-  
 ren 1a.

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

254 g N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan,

202 g 1,3-Dibrompropan,

900 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid,

900 cm<sup>3</sup> Methanol,

26 Stunden zum Rückfluß.

Man dampft das Methanol ein und gibt 2000 cm<sup>3</sup> wasserfreies  
 Aceton zu. Man kühlt und filtriert das gebildete Polymere.  
 Es enthält 25,8 % Br<sup>⊖</sup>.

Es ist in Wasser und in einer Mischung Wasser/Äthanol 50:50 löslich.



B e i s p i e l      81

Polymeres der Formel I (mit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  
 $A = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $B = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  (para) und  $X = \text{Br}$ )  
 Verfahren 1a.

Man erhitzt eine Lösung, bestehend aus:

160,3	g	2,2'-Bis-(dimethylamino)-diäthyläther,
264	g	para-Xylylidenbromid,
1000	cm <sup>3</sup>	Acetonitril,
4000	cm <sup>3</sup>	Isopropanol,

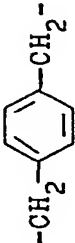
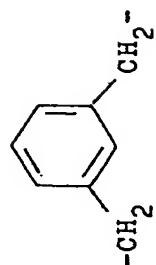
60 Stunden zum Rückfluß.

Das erhaltene Polymere enthält 33,8 % Br<sup>⊖</sup>.

Es ist in Wasser und in einer Mischung Wasser/Äthanol 50:50 löslich.

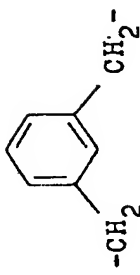
Auf analoge Weise erhält man die in der nachfolgenden Tabelle genannten quaternisierten Polymeren.

TABELLE

Beisp. Nr.	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
82	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
83	"	CH <sub>3</sub>	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	Br	Wasser,	1a
84	"	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	"	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	Äthanol, Wasser- Äthanol	1a
85	"	"	"		Br	Äthanol	1a
86	"	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	Äthanol	1a
87	"	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	"	Br	Äthanol, Wasser- Äthanol	1a
88	"	CH <sub>3</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	"	1a
89	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Br	Äthanol, Wasser- Äthanol	1a
90	"	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1b

2521960

## Fortsetzung der TABELLE:

Beisp. Nr.	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
92	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	"	"	Br	Äthanol, Wasser- Äthanol	1a
93	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1*
94	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	"	1a
95	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	"	"	Br	Äthanol, Wasser- Äthanol	1a
96	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
97	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	Br	"	1a
98	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Br	"	1a
99	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"		Br	"	1a

## Fortsetzung der TABELLE:

Beisp. Nr.	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
100	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
101	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	"	1a
102	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Br	"	1a
103	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	"	1a
104	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	"	1b
105	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	"	1b
106	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	Br	Wasser	1b
107	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1b
108	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"	Br	"	1b
109	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"	Br	Wasser, Äthanol	1b
110	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	"	Br	"	1b
111	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		"	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1b

## Fortsetzung der TABELLE:

Beisp. Nr.	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
112	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$	$(CH_2)_3$	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
113	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$-(CH_2)_2-SO-(CH_2)_2-$	$(CH_2)_3$	Br	"	1a
114	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-$	$(CH_2)_6$	Br	"	1a
115	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$(CH_2)_6$	$-CH_2-CHOH-CH_2-$	Br	"	1a
116	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$(CH_2)_{10}$	$-CH_2-CHOH-CH_2-$	Br	Wasser, Äthanol	1a
117	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-$	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	Br	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
118	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	$(CH_2)_3$	"	Br	Äthanol	1a
119	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$(CH_2)_6$	"	Cl	Wasser, Wasser- Äthanol	1a
120	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$(CH_2)_6$	"	Br	Äthanol, Wasser- Äthanol	1a
121	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_7$	Br	Wasser, Äthanol	1a

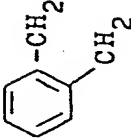
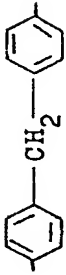
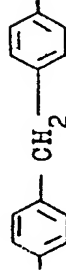
64

2521960

609815/1359

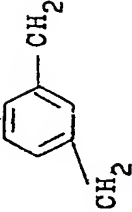
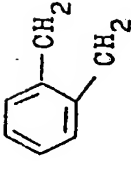
- 64 -

## Fortsetzung der TABELLE:

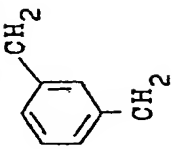
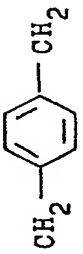
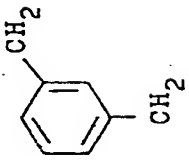
Beisp. Nr.	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
122	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	Br	Wasser- Äthanol	1a
123	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		Br	Wasser	1a
124	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	$-(CH_2)_2-CH-CH_3$	Br	Wasser, Äthanol	1a
125	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	Wasser	1a
126	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		$-CH_2-CH-CH_2$   OH	Br	Alkohol	1a
127	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Br	Wasser, Äthanol	1a
128	$-(CH_2)_5$		$-(CH_2)_2-CH-CH_3$   OH	$CH_2-CH-CH_2$   OH	Br	Wasser	1b

2521960

## Fortsetzung der TABELLE:

Beisp. Nr	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
129	$-(CH_2)_5$			$CH_2-CH-CH_2$   OH	Br	Wasser	1b
130	$CH_3$	Iso- $C_3H_7$	$(CH_2)_3$	$(CH_2)_7$	Br	Wasser, Äthanol	1a
131	$CH_3$	Iso- $C_3H_7$	$(CH_2)_3$	$(CH_2)_3$	Br	Wasser	1a
132	$CH_3$	$C_3H_7$	$(CH_2)_6$	$-(CH_2)_3-CH-$   $CH_3$	Br	Wasser	1a
133	$CH_3$	$C_3H_7$	$(CH_2)_6$		Br	Wasser, Äthanol	1a
134	$CH_3$	Benzyl	$(CH_2)_3$	$CH_2-CH-CH_2$   OH	Br	Wasser, Äthanol	1a
135	$CH_3$	"	$(CH_2)_6$	$CH_2-CH-CH_2$   OH	Cl	Äthanol	1a

## Fortsetzung der TABELLE:

Beisp. Nr.	R	R'	A	B	X	löslich in	Ver- fahren
136	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$   OH	Br	Wasser	1a
137	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$   OH	Br	Wasser, Äthanol	1a
138	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	Br	"	1a
139	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	"	1a
140	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	"	1a



Beispiele für Mittel und für kosmetische BehandlungenB e i s p i e l     IBehandlungscremes für die Hände

1. Man stellt die nachfolgende Creme her:

Vaselineöl .....	10	g
Cetylalkohol .....	6	g
Selbst-emulsionierbares Glyceryl-monostearat	4	g
Triäthanolamin .....	2	g
p-Hydroxymethylbenzoat .....	0,1	g
Polymeres gemäß Beispiel 1 .....	4	g
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	g.

Man bringt diese Creme auf Hände auf und reibt sie ein, um sie eindringen zu lassen.

Die Hände sind weich und haben einen angenehmen Griff.

2. Man erhält analoge Ergebnisse, indem man in der obigen Cremeformulierung die 4 g Polymeres gemäß Beispiel 1 durch 3,5 g Polymeres gemäß Beispiel 15 ersetzt.

B e i s p i e l     IITräger für cremeförmiges Färbemittel (Oxidationsfärbung)

1. Man stellt eine Creme der nachfolgenden Formulierung her:

Cetylstearylalkohol .....	20	g
Ölsäurediäthanolamid .....	4	g
Cetylstearylnatriumsulfat .....	3	g
Polymeres gemäß Beispiel 15 .....	5	g
Ammoniak von 22° Bé (11n) .....	10	ml

m-Diaminoanisolsulfat .....	0,048 g
Resorcin .....	0,420 g
m-Aminophenolbase .....	0,150 g
Nitro-p-phenylendiamin .....	0,085 g
p-Toluyldiamin .....	0,004 g
Trilon B* .....	1 g
Natriumbisulfit d = 1,32 .....	1,200 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100 g

\* Trilon B: Äthylendiamintetraessigsäure-tetranatrium-salz.

Man mischt 30 g dieser Creme mit 45 g Wasserstoffperoxid von 20 Volumina<sup>x)</sup> Man erhält eine glatte, konsistente Creme, die gut aufzubringen ist und die gut an den Haaren anhaftet.

Nach 30 Min. Wartezeit spült und trocknet man.

Bei 100 % weißen Haaren erhält man eine blonde Färbung. Das Schlichten der benetzten und trockenen Haare ist leicht, das Aussehen der Haare ist leuchtend, der Griff ist angenehm und seidig.

2. Man stellt eine Creme der nachfolgenden Formulierung her:

Cetylstearylalkohol .....	20	g
Ölsäurediäthanolamid .....	4	g
Cetylstearylnatriumsulfat .....	3	g
Polymeres gemäß Beispiel 3 .....	5	g
Ammoniak von 22° Bé (11n) .....	12	ml
m-Diaminoanisolsulfat .....	0,048	g
Resorcin .....	0,420	g
m-Aminophenolbase .....	0,150	g
Nitro-p-phenylendiamin .....	0,085	g
p-Toluyldiamin .....	0,004	g
Trilon B .....	1	g

Natriumbisulfit  $d = 1,32$  ..... 1,200 g  
 Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 g.

Man mischt 30 g dieser Creme mit 45 g Wasserstoffperoxid von 20 Volumina. Man erhält eine glatte, konsistente Creme, die leicht aufzubringen ist und die gut an den Haaren haftet.

Nach 30 Minuten Wartezeit spült und trocknet man.

Bei 100 % weißen Haaren erhält man eine blonde Färbung. Das Schlichten bei benetzten und bei trockenen Haaren ist leicht. Das Aussehen der Haare ist leuchtend; der Griff ist angenehm und seidig.

### Beispiel III

#### Wasserwell-Lotion für empfindlich gewordene Haare

1. Man stellt eine alkoholische Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polyvinylpyrrolidon ..... 1 g  
 Polymeres gemäß Beispiel 7 ..... 1 g  
 Äthylalkohol, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt dieses Mittel auf die Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind gehärtet und plastifiziert.

Sie sind leuchtend und besitzen Volumen. Der Griff ist seidig und das Schlichten ist leicht.

2. Man erhält analoge Ergebnisse, indem man in der obigen Formulierung das Polymere gemäß Beispiel 7 durch das Polymere gemäß Beispiel 16 ersetzt.
3. Man stellt die Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polymeres gemäß Beispiel 18 ..... 0,8 g  
Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat 60:40 ..... 1,0 g  
Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 6  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt dieses Mittel auf entfärbte Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Man erhält analoge Ergebnisse wie bei dem vorhergehenden Beispiel.

4. Man stellt die Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polymeres gemäß Beispiel 19 ..... 1 g  
Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat  
60:40 ..... 1 g  
Äthylalkohol, soviel wie erforderlich auf 50°  
Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml

Man bringt dieses Mittel auf entfärbte Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Man erhält analoge Ergebnisse, wie die bei dem vorstehenden Beispiel.

5. Man stellt die Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polymeres gemäß Beispiel 17 ..... 1,5 g  
Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90:10 ..... 1,5 g  
Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7,5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt dieses Mittel auf entfärbte Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Man erhält analoge Ergebnisse wie die des vorhergehenden Beispiels.

6. Man stellt die nachfolgende Lösung her:

Polymeres gemäß Beispiel 2 ..... 1,5 g  
Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90:10 1,5 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml

Man bringt dieses Mittel auf entfärbte Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Man erhält analoge Ergebnisse wie die beim vorhergehenden Beispiel.

#### B e i s p i e l    I V

##### Behandlungslotionen (Anwendung mit Spülen)

1. Man bringt auf benetzte und saubere Haare 30 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Polymeres gemäß Beispiel 20 ..... 5 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7,5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man läßt die Lotion 5 Min. einwirken und spült.

Die Haare besitzen einen weichen Griff und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten.

Sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper.

2. Man bringt auf benetzte und saubere Haare 25 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Polymeres gemäß Beispiel 12 ..... 6 g  
Zitronensäure, soviel wie erforderlich für pH 6  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man läßt die Lösung 5 Min. einwirken und spült.

Die Haare besitzen einen weichen Griff und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten.

Sie sind leuchtend, sprungkraftig und besitzen Körper.

3. Man bringt auf benetzte und saubere Haare 25 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Polymeres gemäß Beispiel 21 ..... 6 g  
Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 6  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man läßt die Lösung 5 Min. einwirken und spült.

Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten.

Sie sind leuchtend, sprungkraftig und besitzen Körper.

4. Man bringt auf benetzte und saubere Haare 30 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Polymeres gemäß Beispiel 22 ..... 7 g  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Der pH beträgt ungefähr 7.

Man läßt die Lösung während 5 Min. einwirken und spült.

Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten.

Sie sind leuchtend, sprungkraftig und besitzen Körper.

5. Man bringt auf benetzte und saubere Haare 25 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Polymeres gemäß Beispiel 23 ..... 5 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man läßt 5 Min. einwirken und spült.

Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten.

Sie sind leuchtend, sprungkräftig und besitzen Körper.

#### Beispiel V

##### Strukturierende Lotion (Anwendung ohne Spülen)

1. Man vermischt vor Gebrauch 0,3 g N,N'-Di-(hydroxymethyl)-äthylenthioharnstoff, das nachfolgend als Verbindung A bezeichnet wird, mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 11 ..... 0,4 g  
Chlorwasserstoffsäure,  
soviel wie erforderlich für pH 2,7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt die Mischung vor Durchführung der Wasserwellung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet. Die Haare sind leuchtend, sprungkräftig, sie besitzen Körper (Volumen), der Griff ist seidig, das Schlichten erfolgt leicht.

2. Man vermischt vor Gebrauch 0,4 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 14 ..... 0,5 g  
Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 2,7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt diese Mischung vor der Durchführung der Wasserwellung auf die gewaschenen und abgetrockneten Haare auf.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind leuchtend, sprungkräftig und besitzen Körper (Volumen), der Griff ist seidig, das Schlichten erfolgt leicht.

3. Man mischt vor Gebrauch 0,5 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 24 ..... 0,6 g  
Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 3  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt diese Mischung vor der Durchführung der Wasserwellung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind leuchtend, sprungkräftig, sie besitzen Körper (Volumen), der Griff ist seidig, das Schlichten erfolgt leicht.

4. Man mischt vor Gebrauch 0,6 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, bestehend aus:



Polymeres gemäß Beispiel 13 ..... 0,7 g  
Chlorwasserstoffsäure,  
soviel wie erforderlich für pH 3  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt diese Mischung vor der Durchführung der Wasserwellung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind leuchtend, sprungkräftig, sie besitzen Körper (Volumen), der Griff ist seidig, das Schlichten erfolgt leicht.

5. Man mischt vor Gebrauch 0,5 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 1 ..... 0,5 g  
Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 3  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt diese Mischung vor der Durchführung der Wasserwellung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind leuchtend, sprungkräftig, sie besitzen Körper (Volumen), der Griff ist seidig und das Schlichten erfolgt leicht.

B e i s p i e l      VIStrukturierende Lotion (Anwendung mit Spülen)

1. Man mischt vor Gebrauch 2 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 25 ..... 5 g  
Chlorwasserstoffsäure,  
soviel wie erforderlich für pH 2,5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt diese Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf. Man läßt 10 Min. einwirken und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter einer Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten.

Sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

2. Man mischt vor Gebrauch 1,8 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 26 ..... 6 g  
Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 3  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Man läßt 10 Min. einwirken und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter der Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

3. Man mischt vor Gebrauch 1,5 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:
- |  |         |
|--|---------|
| Polymeres gemäß Beispiel 13 .....                          | 4 g     |
| Chlorwasserstoffsäure,<br>soviel wie erforderlich für pH 3 |         |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf .....                  | 100 ml. |

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Man läßt 10 Min. einwirken und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter der Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

4. Man mischt vor Gebrauch 2 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:
- |   |         |
|---|---------|
| Polymeres gemäß Beispiel 1 .....                  | 5 g     |
| Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 2,8 |         |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf .....         | 100 ml. |

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Man läßt 10 Min. einwirken und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter der Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

5. Man mischt vor Gebrauch 1,5 g Verbindung A mit 25 ml einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Polymeres gemäß Beispiel 11 ..... 5,5 g  
Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 3  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 ml.

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Man läßt 10 Min. einwirken und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwelle durch und trocknet unter der Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

## Beispiel VII

### Shampoos

1. Man stellt die nachfolgende Lösung her:

$\alpha$ -Diol mit  $C_{11}$  bis  $C_{14}$ , das mit 3 bis 4 Molekülen Glycidol kondensiert ist ..... 17 g  
Polymeres gemäß Beispiel 1 ..... 3 g  
Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 3,5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Nach dem Aufbringen auf den Kopf bringt diese Lösung mit

klarem Aussehen einen reichen und weichen Schaum und fördert das Schlichten der benetzten Haare. Nach dem Trocknen sind die Haare sprungkraftig, leicht und leuchtend.

2. Man stellt die nachfolgende Lösung her:

Mit 4 Molekülen Glycerin polyglycerierter Lauryl-äther .....	15	g
Polymeres gemäß Beispiel 1 .....	2	g
Mit 5 Mol Äthylenoxid polyoxyäthyleniertes tertiäres Stearylamin .....	1,5	g
Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 4,5		
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	cm <sup>3</sup>

Beim Aufbringen auf den Kopf entwickelt diese Lösung von klarem Aussehen einen reichen und weichen Schaum, der sich beim Spülen leicht entfernen läßt. Die Haare lassen sich sehr leicht schlichten und besitzen nach dem Trocknen Fülle und Sprungkraft, während sie gleichzeitig weich und beim Kämmen gefügig sind.

3. Man stellt die nachfolgende Lösung her:

$\alpha$ -Diol mit C <sub>11</sub> bis C <sub>14</sub> , das mit 3 bis 4 Molekülen Glycidol kondensiert ist .....	17	g
Polymeres gemäß Beispiel 12 .....	3	g
Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 3,5		
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	cm <sup>3</sup>

Nach dem Aufbringen auf den Kopf entwickelt diese Lösung von klarem Aussehen einen reichen und weichen Schaum und erlaubt die Verbesserung des Schlichtens der benetzten Haare. Nach dem Trocknen sind die Haare weich, leuchtend und besitzen ein lockeres Aussehen.

Beispiel VIIISchlichtende Antischuppenlotionen

## 1. Man stellt die nachfolgende Lösung her:

Magnesium-bis-(2-pyridyl-1-oxid)-disulfid, unter der Handelsbezeichnung "Omadine MDS" (Olin Mathieson) vertrieben .....	0,5 g
Polymeres gemäß Beispiel 1 .....	0,7 g
Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat 70/30 .....	1 g
KOH, soviel wie erforderlich für pH 5,5	
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100 cm <sup>3</sup> .

Bei Anwendung dieser Lotion auf das Haar tritt nicht nur eine Antischuppenwirkung ein, sondern es wird auch das Schlichten der Haare erleichtert.

## 2. Man stellt die nachfolgende Lotion her:

(4-Äthylbenzylalkyldimethyl)-ammoniumchlorid, deren Alkylgruppe eine Mischung von C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ist .....	1 g
Polymeres gemäß Beispiel 1 .....	0,7 g
Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat 70/30 .....	1 g
KOH, soviel wie erforderlich für pH 5,5	
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100 cm <sup>3</sup> .

Die Anwendung dieser Lotion, die nach einigen Wochen zu einer wesentlichen Verminderung der Schuppen führt, erlaubt ein leichtes Schlichten der Haare.

B e i s p i e l IXSchlichtende Antischuppenlotion für täglichen Gebrauch

Man stellt die nachfolgende Lösung her:

Carboxymethylcystein .....	0,3 g
Polymeres gemäß Beispiel 7 .....	0,2 g
kationisches Polyglucosidderivat, unter der Handels- bezeichnung "781568" von der National Starch ver- trieben .....	0,3 g
Äthylalkohol .....	50 <sup>0</sup> .
KOH, soviel wie erforderlich für pH 7	
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100 cm <sup>3</sup> .

Bei täglicher Anwendung auf fette Haare verbessert diese Lo-  
tion das Aussehen der Haare, die leicht zu frisieren und zu  
schlichten sind.

B e i s p i e l XTräger für cremeförmiges Färbemittel (Oxidationsfärbung)

1. Man stellt eine Creme der nachfolgenden Formulierung her:

Cetylstearylalkohol .....	22	g
Ölsäurediäthanolamid .....	5	g
Cetylstearylnatriumsulfat .....	4	g
Verbindung gemäß Beispiel 105 .....	6	g
Ammoniak 11n .....	12	cm <sup>3</sup>
m-Diaminoanisolsulfat .....	0,048	g
Resorcin .....	0,420	g
m-Aminophenolbase .....	0,150	g
Nitro-p-phenylendiamin .....	0,085	g
p-Toluyldiamin .....	0,004	g
Trilon B* .....	1,000	g
Natriumbisulfit (d = 1,32) .....	1,200	g
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	g

\* Trilon B: Äthylendiamintetraessigsäure

609815/1359

Man mischt 30 g dieser Formulierung mit 45 g Wasserstoffperoxid von 20 Volumina. Man erhält eine glatte, konsistente Creme, die leicht anwendbar ist und die gut an den Haaren anhaftet.

Nach 30 Min. Wartezeit spült und trocknet man.

Bei 100 % weißen Haaren erhält man eine blonde Färbung. Das Schlichten der benetzten und der trockenen Haare ist leicht. Die Haare weisen ein leuchtendes Aussehen und einen angenehmen und seidigen Griff auf.

Man erhält dasselbe Resultat, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 105 durch eine Verbindung der nachfolgenden Beispiele ersetzt:

Beispiel 106 .....	5	%
Beispiel 107 .....	5	%
Beispiel 108 .....	6	%
Beispiel 110 .....	4,5	%
Beispiel 111 .....	6	%
Beispiel 76 .....	3	%.

2. Man stellt eine Creme der nachfolgenden Formulierung her:

Stearylalkohol .....	18	g
Kokosmonoäthanolamid .....	6	g
Ammoniumlaurylsulfat (20 % Fettalkohol) .....	10	g
Verbindung gemäß Beispiel 119 .....	4	g
Ammoniak von 22° Bé (11n) .....	10	cm <sup>3</sup>
m-Diaminoanisolsulfat .....	0,048	g
Resorcin .....	0,420	g
m-Aminophenolbase .....	0,150	g
Nitro-p-phenylendiamin .....	0,085	g
p-Toluyldiamin .....	0,004	g
Trilon B .....	1,000	g
Natriumbisulfit (d = 1,32) .....	1,200	g
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	g.



Man mischt 30 g dieser Formulierung mit 45 g Wasserstoffperoxid von 20 Volumina. Man erhält eine glatte, konsistente Creme, die leicht anwendbar ist und gut an den Haaren haftet.

Nach 30 Min. Wartezeit spült und trocknet man.

Bei 100 % weißen Haaren erhält man eine blonde Färbung.

Das Schlichten der feuchten und trockenen Haare ist leicht. Das Aussehen ist leuchtend, der Griff ist angenehm und seidig.

Man erhält dasselbe Ergebnis, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 119 durch eine der Verbindungen der nachfolgenden Beispiele ersetzt:

Beispiel 75 .....	5	%
Beispiel 104 .....	4	%
Beispiel 102 .....	5	%
Beispiel 81 .....	5,5	%
Beispiel 103 .....	6	%.

### B e i s p i e l   XI

#### Färbeshampoos

1. Man stellt ein Färbeshampoo der nachfolgenden Formulierung her:

Nonylphenol + 4 Mol Äthylenoxid .....	25	g
Nonylphenol + 9 Mol Äthylenoxid .....	23	g
Verbindung gemäß Beispiel 89 .....	4	g
Äthylalkohol von 96 % .....	7	g
Propylenglykol .....	14	g
Ammoniak von 22° Bé (11n) .....	10	cm <sup>3</sup>
m-Diaminoanisolsulfat .....	0,030	g
Resorcin .....	0,400	g
m-Aminophenolbase .....	0,150	g

p-Aminophenolbase .....	0,087 g
Nitro-p-phenylendiamin .....	1,000 g
Trilon B .....	3,000 g
Natriumbisulfit (d = 1,32) .....	1,200 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100 g.

Man mischt 50 g dieser Formulierung mit derselben Menge Wasserstoffperoxid von 20 Volumina und bringt das erhaltene Gel mit einem Pinsel auf die Haare auf. Man wartet 30 Min. und spült.  
Das Haar läßt sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Das Haar ist leuchtend, sprunghaft und es besitzt Körper (Volumen), der Griff ist seidig und das Schlichten erfolgt leicht.

Bei einem braunen Substrat erhält man eine kastanienfarbene Tönung.

2. Man stellt ein Färbeshampoo der nachfolgenden Formulierung her:

Nonylphenol + 4 Mol Äthylenoxid .....	25	g
Nonylphenol + 9 Mol Äthylenoxid .....	23	g
Verbindung gemäß Beispiel 118 .....	5	g
Äthylalkohol von 96 % .....	7	g
Propylenglykol .....	14	g
Ammoniak von 22° Bé (11n) .....	10	cm <sup>3</sup>
m-Diaminoanisolsulfat .....	0,030	g
Resorcin .....	0,400	g
m-Aminophenolbase .....	0,150	g
p-Aminophenolbase .....	0,087	g
Nitro-p-phenylendiamin .....	1,000	g
Trilon B .....	3,000	g
Natriumbisulfit (d = 1,32) .....	1,200	g
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	g.

Man mischt 50 g dieser Formulierung mit derselben Menge Was-

serstoffperoxid von 20 Volumina und bringt das erhaltene Gel mit einem Pinsel auf die Haare auf.

Man wartet 30 Min. und spült.

Das Haar läßt sich leicht schlichten, der Griff ist seidig. Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Das Haar ist leuchtend, sprunghaftig, es besitzt Körper (Volumen), der Griff ist seidig und das Schlichten erfolgt leicht.

Bei einem braunen Substrat erhält man eine kastanienfarbene Tönung.

#### B e i s p i e l      X I I

##### Behandlungslotion (Anwendung mit Spülen)

Man bringt auf benetzte und saubere Haare 30 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Verbindung gemäß Beispiel 94 .....	5 g
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7,5	
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100 cm <sup>3</sup> .

Man wartet 5 Min. und spült.

Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten. Sie sind leuchtend, sprunghaftig und besitzen Körper.

Man erhält dasselbe Ergebnis, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 94 durch eine der Verbindungen der nachfolgenden Beispiele ersetzt:

Beispiel 91 .....	4	g
Beispiel 78 .....	6	g
Beispiel 93 .....	6	g
Beispiel 100 .....	4	g
Beispiel 97 .....	6	g
Beispiel 112 .....	5	g
Beispiel 96 .....	5	g
Beispiel 98 .....	6,5	g
Beispiel 101 .....	4,5	g
Beispiel 99 .....	5	g.

### B e i s p i e l    XIII

#### Strukturierende Lotion (Anwendung mit Spülen)

1. Man mischt vor Gebrauch 2 g N,N'-Di-(hydroxymethyl)-  
äthylenthioharnstoff mit 25 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die aus  
den nachfolgenden Bestandteilen besteht:

Verbindung gemäß Beispiel 117 ..... 5 g  
Chlorwasserstoffsäure,  
soviel wie erforderlich für pH 2,5.  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete  
Haare auf.

Man wartet 10 Min. und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen  
(seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter der  
Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind  
leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

2. Man mischt vor Gebrauch 2 g N,N'-Di-(hydroxymethyl)-äthylenthioharnstoff mit 25 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Verbindung gemäß Beispiel 79 ..... 3 g  
Chlorwasserstoffsäure,  
soviel wie erforderlich für pH 2,5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt die Mischung auf die gewaschenen und abgetrockneten Haare auf.

Man wartet 10 Min. und spült.

Das Schlichten ist leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter der Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind leuchtend, sprungkraftig und besitzen Körper (Volumen).

3. Man mischt vor Gebrauch 2 g N,N'-Di-(hydroxymethyl)-äthylenthioharnstoff mit 25 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Verbindung gemäß Beispiel 109 ..... 4 g  
Chlorwasserstoffsäure,  
soviel wie erforderlich für pH 2,5  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Man wartet 10 Min. und spült.

Das Schlichten erfolgt leicht, die Haare weisen einen weichen (seidigen) Griff auf.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter der Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten, sie sind leuchtend, sprunghaftig und besitzen Körper (Volumen).

#### Beispiel XIV

##### Strukturierende Lotion (Anwendung ohne Spülen)

Man mischt vor Gebrauch 0,3 g N,N'-Di-(hydroxymethyl)-äthylenthioharnstoff mit 25 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die die nachfolgenden Bestandteile enthält:

Verbindung gemäß Beispiel 82 ..... 0,5 g  
Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für Ph 2,8  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt die Mischung vor der Durchführung der Wasserwellung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind leuchtend, sprunghaftig, sie besitzen Körper (Volumen), der Griff ist seidig, das Schlichten erfolgt leicht.

Man erhält dasselbe Ergebnis, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 82 durch eine der Verbindungen der nachfolgenden Beispiele ersetzt:

Beispiel 77 ..... 0,4 g  
Beispiel 87 ..... 0,6 g  
Beispiel 83 ..... 0,4 g  
Beispiel 88 ..... 0,5 g.

Beispiel XVWasserwell-Lotion für empfindlich gewordene Haare

1. Man stellt eine Wasserwell-Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polyvinylpyrrolidon ..... 1 g  
Verbindung gemäß Beispiel 92 ..... 2,5 g  
Äthylalkohol, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt das Mittel auf die Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind gehärtet und plastifiziert.

Sie sind leuchtend und besitzen Volumen; der Griff ist seidig und das Schlichten erfolgt leicht.

Man erhält dasselbe Ergebnis, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 92 durch das nachfolgende Produkt ersetzt:

Verbindung gemäß Beispiel 120 ..... 2 %.

2. Man stellt eine Wasserwell-Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polyvinylpyrrolidon ..... 1 g  
Verbindung gemäß Beispiel 85 ..... 1 g  
Äthylalkohol, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt das Mittel auf die Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind gehärtet und plastifiziert.

Sie sind leuchtend und besitzen Volumen. Der Griff ist seidig und das Schlichten erfolgt leicht.

Man erhält dasselbe Ergebnis, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 85 durch das nachfolgende Produkt ersetzt:

Verbindung gemäß Beispiel 84 ..... 1,2 g.

3. Man stellt eine Wasserwell-Lotion der nachfolgenden Formulierung her:

Polyvinylpyrrolidon ..... 1 g  
Verbindung gemäß Beispiel 86 ..... 0,8 g  
Äthylalkohol, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Man bringt das Mittel auf die Haare auf, führt die Wasserwellung durch und trocknet.

Die Haare sind gehärtet und plastifiziert.

Sie sind leuchtend und besitzen Volumen; der Griff ist seidig und das Schlichten erfolgt leicht.

#### Beispiel XVI

##### Vorshampooierungsmittel

Man bringt auf schmutzige und trockene Haare 10 g der nachfolgenden Lösung auf:

Verbindung gemäß Beispiel 1 ..... 2 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Nach 2 Min. Wartezeit führt man ein klassisches anionisches Shampooieren in zwei Stufen durch.

Das Schlichten der benetzten Haare ist leicht, die Haare sind weich.

Nach der Durchführung der Wasserwellung und dem Trocknen lassen sich die Haare leicht schlichten und weisen einen weichen Griff auf.  
Sie sind leuchtend und sprunghaft.

Dieselbe Lösung kann in einen Aerosolbehälter konditioniert werden.



B e i s p i e l    XVIIVorshampooierungsmittel

Man bringt auf schmutzige und trockene Haare 15 g der nachfolgenden Lösung auf:

Verbindung gemäß Beispiel 13 ..... 1 g  
Verbindung gemäß Beispiel 17 ..... 1 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 cm<sup>3</sup>.

Nach 2 Minuten Wartezeit führt man ein klassisches anionisches Shampooieren in zwei Stufen durch.

Das Schlichten der benetzten Haare ist leicht, die Haare sind weich.

Nach der Durchführung der Wasserwellung und dem Trocknen lassen sich die Haare leicht schlichten und weisen einen weichen Griff auf.  
Sie sind leuchtend und sprunghaft.

Dieselbe Lösung kann auch mit Stickstoff oder Distickstoffoxid oder Fréonen als Treibmittel als Aerosol konditioniert werden.

B e i s p i e l    XVIIIBehandlungslotion vor der Färbung

Man bringt auf trockene und schmutzige Haare 20 cm<sup>3</sup> der nachfolgenden Lösung auf:

Verbindung gemäß Beispiel 1 ..... 3 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 8  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 g.

Nach 5 Minuten Wartezeit bringt man ein klassisches ammoniakalisches Färbemittel auf. Man wartet 30 Minuten.

Nach dem Spülen und anionischen Shampooieren lassen sich die

Haare sehr leicht schlichten.

Nach der Wasserwellung und dem Trocknen sind die Haare seidig, leuchtend, sprunghaft und leicht zu frisieren.

#### Beispiel XIX

##### Anionisches Shampoo

Triäthanolaminlaurylsulfat .....	10	g.
Verbindung gemäß Beispiel 17 .....	1	g
Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 8		
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	g.

#### Beispiel XX

##### Vorshampooierungsmittel

Verbindung gemäß Beispiel 17 .....	2	g
Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7		
Wasser, soviel wie erforderlich auf .....	100	g.

Man bringt 10 g dieses Mittels auf trockene und schmutzige Haare auf.

Nach 2 Min. Wartezeit führt man ein klassisches anionisches Shampooieren durch.

Die Haare sind leicht zu schlichten und weisen einen weichen Griff auf, und zwar sowohl im benetzten Zustand wie auch nach dem Trocknen.

Man erhält analoge Ergebnisse, indem man die Verbindung gemäß Beispiel 17 durch die Verbindungen der Beispiele 1, 7, 13, 20, 22, 23, 46, 75, 76, 91, 92, 93, 105, 108, 110, 111, 112, 117, 123, 130, 136 oder 140 ersetzt.

Analoge Vorshampooierungsmittel werden in Form von Aerosol-

behältern mit denselben Verbindungen hergestellt. Man kann beispielsweise auf folgende Weise vorgehen:

Man stellt die nachfolgende Lösung her:

Verbindung gemäß Beispiel 17 ..... 8 g  
Monoäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7  
Wasser, soviel wie erforderlich auf ..... 100 g.

Man bringt 25 g dieser Lösung in einen Aerosolbehälter und führt dann Stickstoff ein, bis man einen Druck von 12 kg/cm<sup>2</sup> erhält.

Mit Hilfe des so erhaltenen Aerosolbehälters imprägniert man die trockenen, zu waschenden Haare, wartet einige Minuten und führt dann ein klassisches anionisches Shampoonieren durch.

#### Beispiel XXI

##### Vorshampoonierungsmittel in Form eines Aerosolschaums

Man stellt die nachfolgende Aerosolformulierung her:

Natriumcetylstearylsulfat ..... 1,3 g  
Mit 4 Mol Äthylenoxid äthoxyliertes Nonylphenol ..... 2,5 g  
Mit 9 Mol Äthylenoxid äthoxyliertes Nonylphenol ..... 1,5 g  
Verbindung gemäß Beispiel 17 ..... 3,0 g  
Wasser ..... 81,7 g  
Mischung aus Fréon 114/Fréon 12 (70:30) ..... 10,0 g  
Füllgrad 65 %.

Man bringt den Schaum auf schmutzige und trockene Haare unter Protieren auf, um das Produkt gut in die Haare eindringen zu lassen.

Man bringt ein klassisches anionisches Shampoo auf.

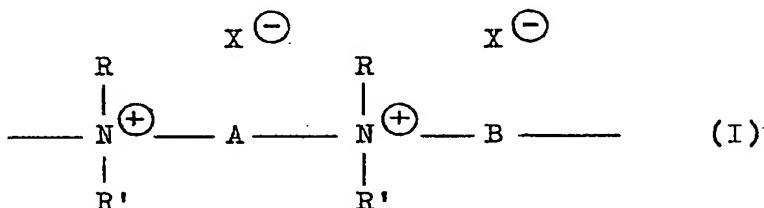
Man wartet 2 bis 3 Minuten und spült. Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Man führt die Wasserwellung durch und trocknet. Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten. Sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Körper (Volumen).

Der Titer der Wasserstoffperoxydlösung wird hier wie üblich in Volumina ausgedrückt, wobei unter Volumina die Sauerstoffmengen in Liter verstanden werden, die durch Zersetzung eines Liters der Wasserstoffperoxydlösung freigesetzt werden.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- (1.) Verwendung von quaternisierten Polymeren auf der Grundlage der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I:

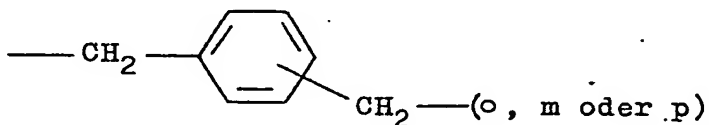


worin:

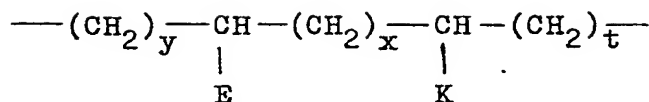
R für eine niedrige Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  steht;

R' einen aliphatischen Rest, einen alicyclischen Rest oder einen arylaliphatischen Rest darstellt, wobei R' maximal 20 Kohlenstoffatome enthält; oder zwei Reste R und R', die an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind, mit diesem einen Ring bilden, der ein zweites, von Stickstoff verschiedenes Heteroatom enthalten kann;

A eine divalente Gruppe der Formeln

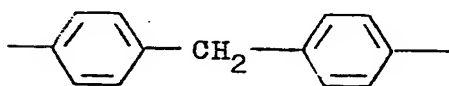
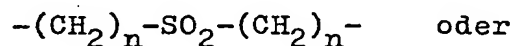
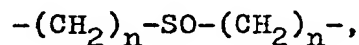
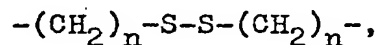
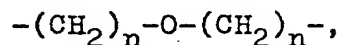
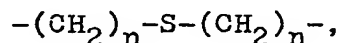


oder



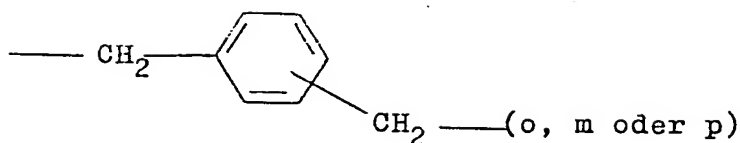
darstellt, worin x, y und t ganze Zahlen darstellen, die von 0 bis 11 variieren können und deren Summe (x + y + t) größer oder gleich Null und kleiner als 18 ist, und worin E und K ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest mit weniger als 18 Kohlenstoffatomen darstellen; oder

A eine divalente Gruppe der Formel:

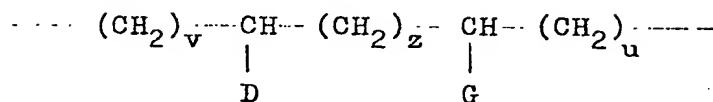


darstellt, worin n eine ganze Zahl von 2 oder 3 darstellt;

B eine divalente Gruppe der Formeln:

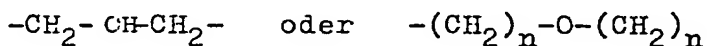


oder



bedeutet, worin D und G ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest mit weniger als 18 Kohlenstoffatomen darstellen und v, z und u ganze Zahlen sind, die von 0 bis 11 variieren können, wobei zwei von ihnen gleichzeitig gleich Null sein können, so daß die Summe (v + z + u) größer oder gleich 1 und kleiner als 18 ist und daß die Summe (v + z + u) größer als 1 ist, wenn die Summe (x + y + t) gleich Null ist; oder

B steht für eine divalente Gruppe der Formeln:

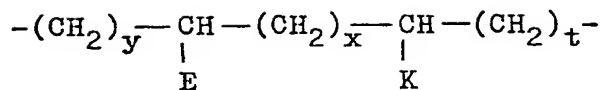


worin n die obigen Bedeutungen besitzt; und

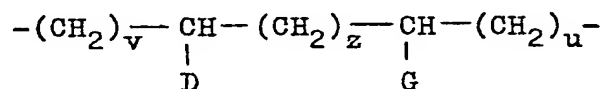
X<sup>⊖</sup> ein Anion darstellt, das sich von einer organischen Säure oder einer Mineralsäure ableitet;

als kosmetische Mittel.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest A eine o-, m- oder p-Xylylidengruppe oder eine Gruppe der Formel

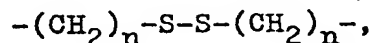
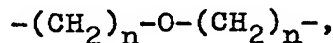
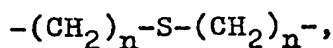
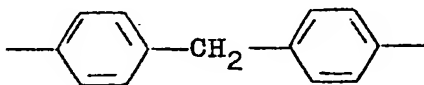


darstellt, worin E, K, x, y und t die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und B für eine o-, m- oder p-Xylylidengruppe oder eine Gruppe der Formel

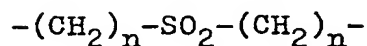
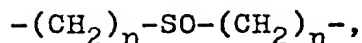


steht, worin D, G, v, z und u die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 eines Polymeren der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R einen Methyl- oder Hydroxyäthylrest darstellt; R' einen Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, einen Benzylrest oder einen Cyclohexylrest bedeutet, oder worin R<sub>2</sub> und R' zusammen einen Polymethylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$  bedeuten; A einen Xylylidenrest, einen Polymethylenrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch einen oder zwei Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen verzweigt ist, bedeutet, oder worin A einen Rest der Formeln:

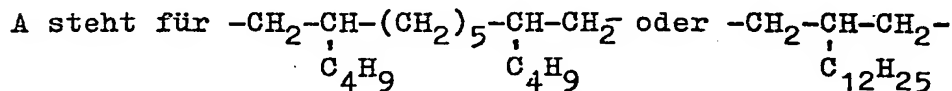








darstellt; B einen Polymethylenrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls durch einen oder zwei Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen verzweigt ist oder worin B einen Xylylidenrest, einen Rest  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$  oder einen Rest  $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  bedeutet und worin X für ein Chlor-, Jod- oder Bromatom steht.


4. Verwendung gemäß Anspruch 1 eines Polymeren der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R einen Methylrest darstellt, R' einen Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, einen Benzylrest oder einen Cyclohexylrest bedeutet, oder R und R' zusammen den Rest  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$  darstellen, A einen Xylylidenrest bedeutet oder A für einen Polymethylenrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls durch ein oder zwei Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist, B einen Polymethylenrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls durch einen oder zwei Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen verzweigt ist oder B für einen Xylylidenrest steht, und X ein Chloratom, ein Jodatom oder ein Bromatom bedeutet.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1 eines der Polymeren der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß entweder  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  und die Paare A und B die nachfolgenden Bedeutungen besitzen:



und  $B = (CH_2)_3$ ;

$A = (CH_2)_2$  und B steht für  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_6$ ,  $(CH_2)_{10}$  oder  $CH_2$ -- $CH_2$ ;

$A = (CH_2)_3$  und B steht für  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_6$ ,  $(CH_2)_{10}$  oder  $CH_2$ -- $CH_2$ ;

$A = (CH_2)_3$  und B steht für  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_6$ ,  $(CH_2)_{10}$  oder  $CH_2$ -- $CH_2$ ;

$A = (CH_2)_6$  und B steht für  $(CH_2)_3$ ,  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_5$ ,  $(CH_2)_6$ ,  $(CH_2)_{10}$ ,  $-(CH_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ ,  $-(CH_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$

oder einen o- oder p-Xylylidenrest;

$A = (CH_2)_5$  und  $B = (CH_2)_7$  oder  $(CH_2)_9$ ;

$A = (CH_2)_{10}$  und  $B = (CH_2)_4$  oder  $(CH_2)_{10}$ ;

oder  $R = R' = CH_3$ , X steht für ein Jodatomb,

$A = (CH_2)_6$  und  $B = (CH_2)_3$ ;

oder R und R' stehen gemeinsam für den Rest

$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ,  $X = Br$ , A steht für  $(CH_2)_6$  oder  $(CH_2)_{10}$  und B bedeutet  $(CH_2)_3$ , oder  $A = (CH_2)_3$  und  $B = (CH_2)_6$ .

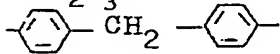
6. Verwendung gemäß Anspruch 1 eines Polymeren der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß  $R = R' = CH_3$ ,  $X = Cl$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

$A = (CH_2)_6$  und  $B = -CH_2-CHOH-CH_2-$  oder  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ,

$A = (CH_2)_3$  und  $B = (CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ ;

oder  $X = Br$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

A =  $(\text{CH}_2)_2\text{-S-S-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$  und B steht für  $(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $(\text{CH}_2)_6$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$  oder p-Xylyliden;

A bedeutet  $(\text{CH}_2)_3\text{-O-}(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{-S-S-}(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{-S-}(\text{CH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{-SO-}(\text{CH}_2)_2$  oder  und B steht für  $(\text{CH}_2)_3$ ;

A bedeutet  $(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$  und B steht für einen Xylylidenrest, einen Rest  $(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$  oder einen Rest  $\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$

A =  $(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $(\text{CH}_2)_6$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}$  oder p-Xylyliden, und B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ;

A =  $(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_2\text{-}(\text{CH}_2)_2$  und B =  $(\text{CH}_2)_6$ ;

oder R =  $\text{CH}_3$ ,

R' =  $\text{C}_4\text{H}_9$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

A =  $(\text{CH}_2)_2\text{-S-S-}(\text{CH}_2)_2$  und B = m-Xylyliden

A =  $(\text{CH}_2)_{10}$  und B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ;

A = p-Xylyliden und B =  $(\text{CH}_2)_2\text{-C-}(\text{CH}_2)_2$ ;

oder R' =  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

A =  $(\text{CH}_2)_2\text{-S-S-}(\text{CH}_2)_2$  und B =  $(\text{CH}_2)_3$ ;

A =  $(\text{CH}_2)_6$  und B =  $(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$ ;

oder R' =  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

$A = (\text{CH}_2)_2\text{-S-S-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$  und  $B = (\text{CH}_2)_6$ ;

$A = (\text{CH}_2)_3$  und  $B = (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$ ;

oder  $R = \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ,

$R' = \text{CH}_3$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

$A = (\text{CH}_2)_3$  und  $B = (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_{10}$  oder  $\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$ ;

$A = m\text{-Xylyliden}$  und  $B = (\text{CH}_2)_6$ ;

$R' = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$  und  $B = (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$

$R' = \text{C}_9\text{H}_{17}$ ,  $A = (\text{CH}_2)_3$  und  $B = p\text{-Xylyliden}$  oder  $\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$ ;

$R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$  und  $B = (\text{CH}_2)_3$ ;

oder R und R' stehen gemeinsam für den zweiwertigen Rest  $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$  oder  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $A = (\text{CH}_2)_6$  und  $B = \text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$ .

7. Verwendung gemäß Anspruch 1 eines der Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß entweder  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{Br}$  und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

$A = (\text{CH}_2)_4$  und  $B = (\text{CH}_2)_7, (\text{CH}_2)_9$  oder  $o\text{-Xylylidenyl}$ ,

$A = (\text{CH}_2)_5$  und  $B = \text{-(CH}_2)_2\text{-CH-}$   
 $\text{CH}_3$

$A = (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$  und  $B = (\text{CH}_2)_3$

$A = \text{---} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{---}$  und  $B = (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$  oder  $\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$

A = p-Xylylidenyl und B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ,

oder R =  $\text{CH}_3$ , R' = n-Propyl, X = Br und die Paare A und B besitzen die nachfolgenden Bedeutungen:

A =  $(\text{CH}_2)_3$  und B =  $(\text{CH}_2)_4$

A =  $(\text{CH}_2)_6$  und B =  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}$ , o-Xylylidenyl oder  $(\text{CH}_2)_4$   
 $\text{CH}_3$

A = m-Xylylidenyl und B =  $(\text{CH}_2)_{10}$ ,

oder R =  $\text{CH}_3$ , R' = Isopropyl, X = Br, A =  $(\text{CH}_2)_3$  und B =  $(\text{CH}_2)_3$  oder  $(\text{CH}_2)_7$

oder R =  $\text{CH}_3$ , R' = Benzyl, B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ,

A =  $(\text{CH}_2)_3$  wenn X = Br und A =  $(\text{CH}_2)_6$  wenn X = Cl,

oder R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , X = Br, A = m-Xylylidenyl und B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ,

oder R und R' stehen gemeinsam für eine Gruppe  $(\text{CH}_2)_5$ ,  
 X = Br, B bedeutet  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$  und A bedeutet  
 $(\text{CH}_2)_2\text{-CH-}$  oder m-Xylylidenyl.  
 $\text{CH}_3$

8. Kosmetische Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein quaternisiertes Polymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthalten.
9. Kosmetische Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie das genannte quaternisierte Polymere als aktiven Hauptbestandteil enthalten.

10. Kosmetische Mittel gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie auch mindestens ein üblicherweise in der Kosmetik verwendetes Adjuvans enthalten.
11. Kosmetische Mittel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen, von Cremes, Gels, Emulsionen oder in Form von Aerosolen die auch ein Treibmittel enthalten, vorliegen.
12. Kosmetische Mittel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an quaternisierten Polymeren zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt.
13. Kosmetische Mittel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie kosmetische Mittel für Haare darstellen und mindestens ein Polymeres der Formel I und mindestens ein bei haarkosmetischen Mitteln üblicherweise verwendetes Adjuvans enthalten.
14. Kosmetische Mittel für Haare gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Polymere der Formel I als aktiven Hauptbestandteil enthalten.
15. Kosmetische Mittel gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Wasserwell-Lotionen, Behandlungslotionen, Frisiercremes oder -gels vorliegen.
16. Kosmetische Mittel für Haare gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie Vorbehandlungsmittel darstellen, die vor einem Shampoonieren, insbesondere vor einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampoonieren oder vor einer

Oxidationsfärbung, gefolgt von einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooonieren, angewendet werden.

17. Kosmetische Mittel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie kosmetische Mittel für die Haut darstellen, die mindestens ein Polymeres der Formel I und mindestens ein in hautkosmetischen Mitteln üblicherweise verwendetes Adjuvans enthalten.
18. Kosmetische Mittel gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymeres der Formel I als aktiven Hauptbestandteil enthalten.
19. Kosmetische Mittel für die Haut gemäß den Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Cremes oder von Behandlungslotionen vorliegen.
20. Kosmetisches Behandlungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein quaternisiertes Polymeres gemäß Formel I in Form eines kosmetischen Mittels gemäß einem der Ansprüche 8 bis 19 auf die Haare oder auf die Haut aufbringt.
21. Kosmetisches Behandlungsverfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein quaternisiertes Polymeres der Formel I in Form eines kosmetischen Mittels gemäß Anspruch 16 vor einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooonieren oder vor einer Oxidationsfärbung, die von einem anionischen und/oder nicht-ionischen Shampooonieren gefolgt ist, auf die Haare aufbringt.